PHYSIK UND CHEMIE.

NEUE FOLGE. BAND 67.

**1. Zur Behandlung des Silbervoltameters und seine Verwendung zur Bestimmung von Normal-
elementen; von K. Kahle.¹⁾**

(Mittheilung aus der Physikalisch-technischen Reichsanstalt.)

Die vorliegende Arbeit entstand aus dem Bedürfniss, die von mir mittels des Helmholtz'schen Elektrodynamometers absolut bestimmte E.M.K. des Clarkelementes²⁾ auch aus dem elektrochemischen Aequivalent des Silbers abzuleiten und somit auch auf indirectem Wege eine absolute Bestimmung des letzteren zu gewinnen. Zu diesem Zwecke konnten die älteren silbervoltametrischen Messungen des Clarkelementes nicht benutzt werden, da sie an weniger genau definirten Elementen und bei veränderlichen Temperaturen vorgenommen worden sind, die besonders bei den älteren Elementen eine gefährliche Fehlerquelle bilden. Es empfahl sich vielmehr, die Elemente unter denselben Verhältnissen wie bei der absoluten Bestimmung mit Hülfe des Elektrodynamometers zu benutzen. Es sind daher hier dieselben H-förmigen Elemente wie damals verwandt, die dauernd auf 0° gehalten wurden. Unter diesen Umständen beträgt die den Elementen anhaftende Unsicherheit nach den bisher gesammelten Erfahrungen³⁾ nicht mehr als $\frac{1}{10000}$, und mit gleicher Genauigkeit lassen sich die für den vorliegenden Zweck nöthigen Widerstands- und Zeitmessungen leicht ausführen. Unsicherheiten in den Versuchsergebnissen von grösserem Betrage müssen auf die voltametrische Strommessung zurückgeführt werden. Die Untersuchung liefert daher gleichzeitig ein Bild der Genauigkeit, die sich mit dem Silbervoltameter erzielen lässt.

1) Abdruck aus der Zeitschr. f. Instrumentenk. 18. p. 229 u. 267. 1898.

2) K. Kahle, Wied. Ann. 59. p. 532. 1896.

3) K. Kahle, Wied. Ann. 51. p. 174. 1894; Callendar u. Barnes, Proc. Roy. Soc. 62. p. 117. 1897; W. Jaeger u. K. Kahle, Wied. Ann. 65. p. 926. 1898.

Ueber die Behandlungsweise des Silbervoltameters liegen bereits Arbeiten von Schuster und Crossley¹⁾ und von Myers²⁾ vor, die sich hauptsächlich mit dem Einfluss des Sauerstoffs der Luft auf die Menge des niedergeschlagenen Silbers beschäftigen. Dieser Frage wurde hier keine Beachtung geschenkt, sondern lediglich die Verhältnisse beim Arbeiten mit dem Silbervoltameter an freier Luft studirt.

Es zeigten sich dabei mehrere Fehlerquellen, die sich auch bei verschiedener Behandlung zweier hintereinander geschalteter Voltameter bemerkbar gemacht hätten, die hier aber um so deutlicher wurden, da man ausser den Differenzen der Niederschläge auch ihren absoluten Werth berücksichtigen konnte.

Im Folgenden sollen zunächst nähere Einzelheiten über die Vornahme der Versuche, dann die dabei gesammelten Erfahrungen und schliesslich die als einwurfsfrei zu betrachtenden Versuchsergebnisse mitgetheilt werden.

I. Versuchsanordnung.

Die nebenstehende Figur zeigt die für den vorliegenden Zweck übliche Versuchsanordnung. Im Kreise der Accumulatoren-batterie B von 32 Volt liegen:

Der Strom durchfloss vor Beginn der Elektrolyse längere Zeit

1) Schuster u. Crossley, Proc. Roy. Soc. 50. p. 344. 1892.

2) Myers, Wied. Ann. 55. p. 288. 1895.

die Widerstände W_1 und W_2 und wurde dabei so regulirt, dass er das Clarkelement E an den Enden von W compensirte. Hatte er einen constanten Werth angenommen, so wurde er in einem bestimmten Zeitpunkte auf die Voltmeter und nach Ablauf einer bestimmten Zeit wieder auf W_2 geschaltet. Während der Elektrolyse wurde seine Stärke dauernd mit Hülfe des Galvanometers G kontrolirt und erforderlichen Falls durch Aenderung von W_n regulirt. Dies war jedoch nur in einigen Fällen zu Beginn der Elektrolyse nöthig, im weiteren Verlauf derselben blieb der Strom fast unverändert.

Zu den Messungen wurden die drei H-förmigen Clark-Elemente Nr. 8, 53 und 70 benutzt, deren Temperatur mittels der früher (l. c.) beschriebenen Einrichtungen auf 0° gehalten wurde. An Stelle des Elementes Nr. 8 traten zuweilen neuere Elemente, um etwaige zeitliche Aenderungen der älteren Elemente feststellen zu können. Bei den häufiger vorgenommenen Vergleichen wurden nie Abweichungen vom Mittelwerthe festgestellt, die $\frac{1}{10\,000}$ der elektromotorischen Kraft überschritten.

Der Widerstand W ist der ebenfalls früher (l. c.) benutzte Manganinwiderstand Nr. 748 von O. Wolff in Berlin.

Als Galvanometer dienten im Laufe der Zeit verschiedene Instrumente mit Empfindlichkeiten von 3—20 Scalentheilen für $\frac{1}{10\,000}$ Volt.

Die Kathoden der Voltmeter bildeten Platingefässe. Zwei von ihnen, A und B , hatten Becherform, das dritte C war eine flache Schale. Folgende Angaben über sie sind von Wichtigkeit.

Voltmeter	Gewicht	Kathodenfläche	Inhalt
	g	qcm	ccm
A	58,0	63	75
B	50,8	75	100
C	68,2	128	130

Die Becher ruhten mit ihrem umgebogenen Rande auf Platinringen, die auf einem isolirenden Holzcyylinder befestigt und mit Stromzuführungen versehen waren. Die Schale stand auf einer Kupferscheibe mit Ebonitunterlage und mit geeigneter Stromzuführung.

Als Anoden dienten in den Bechern cylindrische Stäbe von 1 cm Durchmesser und 4 cm Länge, in der Schale eine

kreisförmige Scheibe von 3 cm Durchmesser und 6 mm Dicke. Für die Anoden wurde anfangs „Feinsilber“ von Sy & Wagner in Berlin, später besonders gereinigtes Silber von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt in Frankfurt a. M. benutzt. In die eigentlichen Anoden waren als Zuleitungen 2 mm dicke Silberdrähte eingelassen, die durch übergeschobene Glasröhrchen vor elektrolytischen Wirkungen geschützt waren. Die Anoden wurden solange benutzt, bis ihre Oberfläche etwa auf die Hälfte der ursprünglichen vermindert war. Gegen das Herabfallen durch die Elektrolyse gelöster Theilchen waren die Stäbe durch untergeschobene Glasschälchen (Kohlrausch), die Scheibe durch Umhüllen mit Fliesspapier (Lord Rayleigh) geschützt.

Als Elektrolyt wurde stets eine 20 procentige Lösung aus Silbernitratkrystallen benutzt, die theils von C. F. A. Kahlbaum in Berlin, theils von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt und theils von Schering in Berlin stammen.

Zur Zeitbestimmung diente ein Kittel'sches Chronometer, dessen Correction in Rechnung gesetzt wurde.

Für die Wägungen wurden verschiedene Waagen mit Empfindlichkeiten von 2 bis 5 Scalentheilen für 1 mg benutzt. Der Gewichtssatz ist von Hrn. Scheel an ein durch die Normal-Aichungs-Commission bestimmtes 100 g-Stück angeschlossen und entsprechend corrigirt in Rechnung gesetzt.

Vor und nach der Elektrolyse wurde das Gewicht jedes der beiden benutzten Tiegel einzeln und ferner die Differenz beider durch Doppelwägung bestimmt. Die drei Wägungsergebnisse wurden ausgeglichen und erwiesen sich stets auf weniger als $\frac{1}{20}$ mg richtig. Bei der Berechnung des niedergeschlagenen Silbers wurde die Wägung nach der Elektrolyse auf die Luftdichte bei der Wägung vor der Elektrolyse bezogen. Bei der Umrechnung ist nur die Volumendifferenz zwischen den Platintiegeln und den entsprechenden Messinggewichten berücksichtigt. Die Differenz der so reduzierten Tiegelgewichte ergibt dann den Silberniederschlag ohne Luftcorrection. Da die Strommenge stets so bemessen war, dass der Niederschlag nahezu 1 oder 2 g war, hat man zur Anbringung der Luftcorrection nur die Volumendifferenz zwischen Silber und Messing zu berücksichtigen. Dies soll erst beim Schlussresultat geschehen.

II. Behandlung der Niederschläge (Löslichkeit des Silbers in Wasser).

Bei den ersten Versuchen, die Ende 1895 und Anfang 1896 stattfanden, wurde die Dauer der Elektrolyse auf 80 Minuten bemessen. Der dabei gebildete Niederschlag von etwa 2 g wurde solange mit *kaltem* destillirten Wasser behandelt, bis dieses (in der Regel nach dreimaligem Ausspülen) mit HCl keine Trübung mehr zeigte. Hierauf wurden die Tiegel vorsichtig über einem Bunsenbrenner getrocknet und nach einstündiger Abkühlung gewogen. Im Laufe der Versuche wurden unter wiederholter Benutzung derselben Lösung mehrere Niederschläge aufeinander gebildet, so dass sich bei einigen Versuchen mehr als 10 g Silber in den Tiegeln befanden. Ich erhielt damals im Laufe einer Versuchsreihe immer mehr wachsende Niederschläge, konnte jedoch nicht entscheiden, ob diese Zunahme auf Aenderungen in der Beschaffenheit des Elektrolytes oder auf Einschlüsse von Niträt in den Silberbezügen von grösserer Dicke zurückzuführen war.

Um die letztere dieser beiden muthmaasslichen Ursachen möglichst auszuschliessen, vermied ich von Versuch 16 an die Anhäufung grösserer Silbermengen in den Tiegeln und behandelte die Niederschläge längere Zeit mit *heissem* Wasser. Die Dauer der Elektrolyse wurde auf 40 Minuten beschränkt bei gleicher Stromstärke wie früher, sodass sich jedesmal nur etwa 1 g Silber abschied. Nach höchstens viermaliger Wiederholung der Elektrolyse wurde das niedergeschlagene Silber mit HNO_3 entfernt.

Bei diesen Versuchen zeigte sich, dass man bei der Behandlung der Tiegel mit heissem Wasser vorsichtig sein muss, da dieses bei längerer Einwirkung merkliche Mengen Silber zu lösen vermag. Es würde zu weit führen, sämmtliche Versuche, die zur Feststellung dieser Thatsache dienten, mitzuthemen, es sollen nur einige herausgegriffen werden. Die Löslichkeit des Silbers wurde durch Abnahme des Tiegelgewichtes und durch Zunahme der Leitfähigkeit des Waschwassers festgestellt. Die Leitfähigkeit des zu den Waschungen benutzten destillirten Wassers (von Kahlbaum bezogen) betrug im ursprünglichen Zustande 0,8 bis $1,0 \times 10^{-10}$ bei 18° . Ueberstieg die Leitfähigkeit nach den Waschungen 3×10^{-10} , so fand auf Zusatz

von HCl eine merkliche Trübung statt. Die Probe auf die Leitfähigkeit hatte natürlich nur dann Zweck, wenn das Wasser direct in den Tiegeln erhitzt war; wurden die Tiegel im Becherglase längere Zeit mit heissem Wasser digerirt, so wurde von der Prüfung auf Leitfähigkeit wegen der Löslichkeit des Glases abgesehen. Die im Folgenden mitgetheilten Gewichte sind in jeder Versuchsreihe auf die gleiche Luftdichte bezogen.

27. März 1896. Versuch 22. Nach der Elektrolyse wurden die Tiegel zunächst mehrmals kalt ausgespült, bis das Waschwasser keine erhebliche Aenderung der Leitfähigkeit mehr zeigte. Dann wurde in ihnen eine Stunde lang destillirtes Wasser auf etwa 80° erhitzt, das erkaltet über Nacht in ihnen stehen blieb. Die ersten Zahlen über die Leitfähigkeit beziehen sich auf dieses Wasser.

		Gewicht		Leitfähigkeit bei 18°	
		A	C	A	C
		g	g	10^{-10}	10^{-10}
27./3.	Vor der Elektrolyse	57,98588	68,16006	—	—
28./3.	Nach der Elektrolyse	58,95799	69,13229	4,7	5,3
29./3.	Nach 3 stünd. Erhitzen von Wasser	58,95727	69,13143	8,0	7,6
30./3.	Nach 3 stünd. Erhitzen von Wasser	58,95679	69,13064	6,8	7,2
31./3.	Nach 19 stünd. Digeriren der Tiegel	58,95125	69,12565	—	—

1. April 1896. Versuch 23. Nach der Behandlung des Niederschlages mit kaltem Wasser wurde in den Tiegeln zweimal hintereinander frisches destillirtes Wasser $\frac{1}{2}$ Stunde lang auf 80° erhitzt. Die ersten Zahlen über Leitfähigkeit beziehen sich auf die zweite Füllung, nachdem sie erkaltet über Nacht in den Tiegeln gestanden hat.

		Gewicht		Leitfähigkeit bei 18°	
		A	C	A	C
		g	g	10^{-10}	10^{-10}
1./4.	Vor der Elektrolyse	58,95130	69,12571	—	—
2./4.	Nach der Elektrolyse	59,92337	70,09789	2,8	3,2
7./4.	{ Tiegel vom 2.—7./4. mit kaltem } { Wasser gefüllt . . . . . }	59,92302	70,09758	6,6	8,2
7./4.	Nach 3 stünd. Erhitzen von Wasser	59,92270	70,09708	6,4	6,0
8./4.	Nach 21 stünd. Digeriren der Tiegel	59,91878	70,09308	—	—

9. April 1896. Versuch 24. Die Tiegel wurden nach der Elektrolyse wie bei Versuch 22 beschrieben behandelt.

		Gewicht		Leitfähig- keit bei 18°	
		A	C	A	C
		g	g	10-10	10-10
9./4.	Vor der Elektrolyse	59,91887	70,09318	—	—
10./4.	Nach der Elektrolyse	60,89139	71,06539	5,0	5,1
10./4.	Nach 3stünd. Erhitzen von Wasser	60,89098	71,06455	7,6	8,8
11./4.	Nach 20stünd. Digeriren der Tiegel	60,88880	71,06182	—	—

Nachdem am 16. April das Silber aus den Tiegeln mit HNO_3 entfernt war, ergab sich als Gewicht bezogen auf die Luftdichte bei der Wägung am 27. März $A=57,98577$ g und $C=68,15983$ g. An eine Auflösung des Platin ist also nicht zu denken; die geringe Abnahme erklärt sich aus der Behandlung mit HNO_3 .

Auch auf Lösung des im Niederschlage etwa eingeschlossenen Nitrats lassen sich diese starken Gewichtsabnahmen nicht zurückführen. Ich konnte nämlich die Löslichkeit des Silbers (mittels HCl und Leitfähigkeit) auch dann nachweisen, wenn ich Silberspähne längere Zeit in heissem Wasser digerirte oder Wasser in einem Silbertiegel erhitzte. Im letzteren Falle wurde an der Oberfläche des Wassers die Tiegelwandung deutlich corrodirt.

An der Löslichkeit des Silbers in heissem Wasser ist daher wohl nicht zu zweifeln. Zur Erklärung dieser Erscheinung möchte ich eine Bemerkung von Stas¹⁾ anführen, nach der Silber von lufthaltigem Wasser oxydirt wird. Ich nehme an, dass dies auch hier der Fall war und dass das Silberoxyd sodann in Lösung gegangen ist. Die Löslichkeit wird natürlich von der Temperatur des Wassers und von der Oberflächenbeschaffenheit des Silbers abhängig sein.

Wenn die oben gefundenen Zahlen wegen der nicht immer gleichen Temperaturverhältnisse, die sich besonders beim Digeriren über Nacht nicht innehalten liessen, ganz sichere Daten über die Löslichkeit des Silbers nicht liefern, so ergaben sie doch für den vorliegenden Zweck hinreichend genau, dass sich

1) Stas, Chem. Ber. 20. p. 3370. 1887.

von derartigen Niederschlägen beim Digeriren im Wasser von 80° etwa 0,1 bis 0,2 mg Silber in der Stunde lösen.

Hieraus folgt die Nothwendigkeit, beim Auswaschen der Niederschläge stets in derselben Weise zu verfahren. Um sicher zu sein, dass der Niederschlag kein Nitrat mehr enthält, glaubte ich, die Behandlung mit heissem Wasser nicht entbehren zu können, und habe bei allen seitdem angestellten Versuchen folgendermaassen verfahren. Nach der Elektrolyse wurden die Tiegel dreimal mit *kaltem* destillirten Wasser gefüllt, das jedesmal 10 Min. in ihnen stand und bei der letzten Füllung sich auf Zusatz von HCl nicht mehr trübte. Sodann wurde in jedem Tiegel 1 Stunde lang destillirtes Wasser auf etwa 80° erhitzt, das nachher mit HCl stets eine Trübung lieferte. Ich glaubte, so sicher sein zu dürfen, alles Nitrat aus den Niederschlägen entfernt zu haben. Wegen der Löslichkeit des Silbers in heissem Wasser ist am Endergebniss eine Correction anzubringen.

III. Versuchsergebnisse.

Nach diesen Bemerkungen über die Behandlung der Niederschläge sollen jetzt die Ergebnisse sämmtlicher Versuche zusammengestellt und discutirt werden. In den Tabellen sind alle für die Beurtheilung eines jeden Versuches wichtigen Daten aufgenommen. Die Bezeichnungen an den Köpfen der Tabellen bedürfen noch in einigen Punkten näherer Erläuterung.

Die Dauer der Elektrolyse ist in der Regel auf 40 Min. bemessen, und die ausgeschiedene Silbermenge ist daher bei sämmtlichen Versuchen, um eine directe Vergleichung zu ermöglichen, stets auf dieselbe Zeitdauer bezogen. Hierbei sind die Correctionen des benutzten Chronometers, sowie die Abweichungen der Temperatur des Abzweigwiderstandes *W* von ihrem Normalwerthe 20° berücksichtigt. Unzuverlässige Versuchsergebnisse sind eingeklammert. Sind die Niederschläge für beide Tiegel eingeklammert, so war die Strommenge nicht genau angebbar; die Zahlen sind dann noch unter einander, aber nicht mit den übrigen vergleichbar. Ist nur eine Zahl eingeklammert, so haben beim Auswaschen Verluste stattgefunden.

Die Lösungen sind nach ihrer Bezugsquelle mit K (Kahlbaum), F (Frankfurt) und S (Schering) und ferner nach der Reihenfolge ihrer Herstellung mit Indices bezeichnet. Die Lösung L₁ ist durch Zusammengiessen von F₁, F₂ und F₃ entstanden.

Die Zahlen der zweiten Rubrik unter „Lösung“ geben ein Maass für die Strommenge, die bereits durch die Volumeneinheit der betreffenden Lösung geflossen ist, und zwar steht im Zähler der dort verzeichneten Brüche die bereits mit der Lösung ausgeschiedene Silbermenge in *Gramm* und im Nenner das Volumen der Lösung in *Cubikcentimeter*. Diese Zahlen sind nur annäherungsweise richtig und geben nur ein ungefähres Bild der elektrolytischen Beanspruchung der Lösung, die, wie später gezeigt werden wird, von Einfluss auf das Ergebniss ist.

Die dritte Rubrik unter „Lösung“ enthält Angaben über die Acidität der Lösung. Erhebungen hierüber sind erst in der zweiten Hälfte der Versuche gemacht. Eine Null bedeutet hier Neutralität, ein Strich, dass die Lösung nicht auf Acidität geprüft ist, Ag₂O, dass ihr Silberoxyd zugesetzt ist, und „sauer“, dass die Acidität nur qualitativ mit empfindlichem Lackmuspapier bestimmt ist. Die angegebenen Zahlen stellen das Gewichtsverhältniss der freien Säure zum Silbernitrat in der Lösung mit 1000 multiplicirt dar. Sie sind entweder aus der Menge der zugesetzten Säure von bekannter Concentration bestimmt oder mit Hülfe einer 0,1 procentigen Alkalilösung durch Titiren gewonnen. Diese wurde einer Probe der betreffenden Nitratlösung solange zugesetzt, bis Trübung durch Ag₂O eintrat. Wegen der Löslichkeit des Ag₂O ist die Methode mit einer kleinen Unsicherheit behaftet, die hier ohne Bedeutung ist, da der Säuregehalt nur angenähert bekannt zu sein braucht. Eine neutrale Lösung konnte ungefähr 0,2 ccm der Titrirflüssigkeit aufnehmen, ohne sich zu trüben, während zur Neutralisation der Säure in den Lösungen bis 6 ccm Titrirflüssigkeit zugesetzt werden mussten.

Schliesslich sei noch bemerkt, dass den Unterschieden im Aussehen der Niederschläge und der Anoden erst im Laufe der Versuche Beachtung geschenkt wurde, sodass anfangs die Angaben hierüber fehlen.

Nr.	Datum	Zeitdauer der Electrolyse	Bezeichnung der Tiegel	Silbermenge im Tiegel vor Beginn der Electrolyse	Behandlung des Niederschlages	Silber- niederschlag für 40 Min. in g	Lösung			Aussehen des Niederschlages	Aussehen der Anoden nach der Electrolyse
							Be- zeichnung	Grad der Elektro- lyse	Acidität		
1	1895 14./11.	Min. 80 {	A B	g 0,4 1,4	kalt	0,97238 [201]	K ₁ K ₁	0 0			
2	16./11.	80 {	A B	1,3 3,3	"	235 224	K ₁ K ₁	4/800 4/800			
3	21./11.	80 {	A B	4,2 4,3	"	244 247	K ₁ K ₁	8/800 8/800			
4	27./11.	80 {	A C	6,5 0,4	"	261 246	K ₁ K ₁	12/800 12/800			
5	29./11.	80 {	A C	8,5 2,4	"	261 273	K ₁ K ₁	13/800 10/800			
6	4./12.	80 {	A C	1,2 1,9	"	281 291	K ₁ K ₁	20/800 20/800			
7	5./12.	80 {	A C	3,2 3,9	"	293 275	K ₁ K ₁	24/800 24/800			
8	1896 17./2.	80 {	A B	9,8 10,9	"	[240] [264]	K ₁ K ₁	28/800 28/800			
9	18/2.	80 {	A B	11,7 12,8	"	287 313	K ₁ K ₁	32/800 32/800			

10	19./2.	80	$\left\{ \begin{array}{l} A \\ B \end{array} \right\}$	A 16,1 B 13,9	"	324 211	K ₁ K ₁	36/800 35/800
11	20./2.	80	$\left\{ \begin{array}{l} A \\ B \end{array} \right\}$	A 18,1 B 15,9	"	[388] [352]	K ₁ K ₁	40/800 40/800
12	21./2.	80	$\left\{ \begin{array}{l} A \\ B \end{array} \right\}$	A 0 B 0	"	199 204	K ₂ K ₂	4/200 4/200
13	22./2.	80	$\left\{ \begin{array}{l} A \\ B \end{array} \right\}$	A 1,9 B 1,9	"	205 205	K ₂ K ₂	8/200 8/200
14	25./2.	80	$\left\{ \begin{array}{l} A \\ B \end{array} \right\}$	A 3,9 B 3,9	"	178 175	K ₁ K ₁	62/800 62/800
15	26./2.	80	$\left\{ \begin{array}{l} A \\ B \end{array} \right\}$	A 5,8 B 5,8	warm	238 237	K ₁ K ₁	66/800 66/800
16	29./2.	40	$\left\{ \begin{array}{l} A \\ B \end{array} \right\}$	A 0 B 0	"	201 196	K ₁ K ₁	70/800 70/800
17	3./3.	40	$\left\{ \begin{array}{l} A \\ B \end{array} \right\}$	A 1,0 B 1,0	"	214 216	K ₂ K ₂	12/200 12/200
18	7./3.	40	$\left\{ \begin{array}{l} A \\ B \end{array} \right\}$	A 1,9 B 1,9	"	[188] [186]	K ₃ K ₁	0 72/800
19	16./3.	40	$\left\{ \begin{array}{l} A \\ C \end{array} \right\}$	A 0 C 0	"	[219] [240]	K ₃ K ₁	1/200 73/800
20	17./3.	40	$\left\{ \begin{array}{l} A \\ C \end{array} \right\}$	A 1,0 C 1,0	"	159 197	K ₁ K ₁	74/800 74/800
21	20./3.	40	$\left\{ \begin{array}{l} A \\ C \end{array} \right\}$	A 0 C 0	"	134 146	K ₁ K ₁	76/800 76/800

Nr.	Datum	Zeithauer der Elektrolyse	Bezeichnung der Tiegel	Silbermenge im Tiegel vor Beginn der Elektrolyse	Behandlung des Niederschlags	Silber- niederschlag für 40 Min in g	Lösung			Aussehen des Niederschlags	Aussehen der Anoden nach der Elektrolyse
							Be- zeichnung	Grad der Elektro- lysisung	Acidität		
22	1896 27./3.	Min. 40 {	A C	g 0	warm	0,97200 212	K ₁ K ₁	$\frac{78}{800}$ $\frac{78}{800}$			
23	1./4.	40 {	A C	1,0 1,0	" "	192 204	K ₁ K ₁	$\frac{80}{800}$ $\frac{80}{800}$			
24	9./4.	40 {	A C	1,9 1,9	" "	263 215	K ₃ K ₃	$\frac{2}{200}$ $\frac{2}{200}$			
25	13./4.	40 {	A C	2,9 2,9	" "	252 217	K ₃ K ₃	$\frac{4}{900}$ $\frac{4}{200}$			
26	16./4.	40 {	A C	0 0	" "	154 201	F ₁ K ₁	0 $\frac{82}{800}$		{ gleichmässig, fein- körnig streifig, grobkörnig	
27	18./4.	20 {	A C	1,0 1,0	" "	190 197	F ₁ K ₁	$\frac{1}{200}$ $\frac{83}{800}$			
28	21./4.	20 {	A C	1,9 1,9	" "	$\left[\begin{smallmatrix} 192 \\ 211 \end{smallmatrix} \right]$	F ₁ K ₁	$\frac{2}{200}$ $\frac{84}{800}$			
29	22./4.	40 {	A C	2,9 2,9	" "	220 226	K ₁ K ₁	$\frac{85}{800}$ $\frac{85}{800}$			
30	29./4.	80 {	A C	3,9 3,9	" "	257 228	K ₁ K ₁	$\frac{87}{800}$ $\frac{87}{800}$			

31	3./6.	40 {	A	0,9	kalt	253 [180]	F ₁	5/300
32	6./6.	40 {	A	1,9	"	343 [200]	F ₁	5/200
33	10./6.	40 {	A	2,9	"	275 [236]	K ₁	93/800
34	25./6.	40 {	A	0	"	257 246	K ₁	93/800
35	26./6.	40 {	A	1,0	warm	311 266	F ₁	7/200
36	27./6.	41 {	A	1,9	kalt	323 256	F ₁	7/200
37	29./6.	40 {	A	0	warm	228 220	K ₁	95/800
38	29./6.	40 {	A	1,0	"	302 [238]	K ₁	95/800
39	30./6.	40 {	A	0	"	193 213	F ₁	11/300
40	1./7.	40 {	A	1,0	"	235 218	K ₁	11/200
41	1./7.	40 {	A	1,9	"	369 216	F ₂	99/800
42	2./7.	38 {	A	2,9	"	211 200	K ₁	0
				2,9	"		F ₂	100/800
					"		F ₂	0
					"		K ₁	101/800
					"		K ₁	102/800
					"		F ₂	2/200
					"		K ₁	103/800
					"		F ₂	3/200

streifig

"

stark streifig

"

stark streifig,

Krystallcomplexe

weniger streifig

"

stark streifig,

violetter Fleck

streifig

keine besondere

Streifenbildung

Nr.	Datum	Zeildauer der Elektrolyse	Bezeichnung der Tiegel	Silbermenge im Tiegel vor Beginn der Elektrolyse	Behandlung des Niederschlages	Silber- niederschlag für 40 Min. in g	Lösung			Aussehen des Niederschlages	Aussehen der Anoden nach der Elektrolyse
							Be- zeichnung	Grad der Elektro- lysirung	Acidität		
43	1896 3./7.	Min. 40	A	g 3,8	warm	0,97260	K ₁	104/800		{ am Grunde schwach streifig deutlich streifig	
			C	3,8	"	207	F ₂	4/300			
44	4./7.	41	A	4,8	"	333	K ₁	103/800		deutlich streifig	
			C	4,8	"	187	F ₂	5/200			
45	16./9.	40	A	0	"	267	K ₁	103/800		" "	
			B	0	kalt	289	K ₁	105/800			
46	17./9.	40	A	1,0	warm	254	K ₁	103/800		stark streifig	
			B	1,0	kalt	260	K ₁	108/800			
47	18./9.	40	A	1,9	warm	308	K ₁	110/800		" "	
			B	1,9	kalt	342	K ₁	110/800			
48	19./9.	40	A	2,9	warm	303	K ₁	112/800		{ stark streifig; Krystallbildung stark streifig	
			B	2,9	kalt	342	K ₁	112/800			
49	21./9.	40	A	0	warm	191	F ₂	6/200		{ feinkörnig; unten schwachstr. grobkörnig; stark gestreift	
			B	0	"	257	K ₁	114/800			

50	22./9.	A B	1,0 1,0	warm "	294 322	F ₂ K ₁	$\frac{7}{115} \frac{200}{800}$		schwach streifig stark streifig
51	24./9.	A D	0 —	" "	281 [143]	F ₂ F ₂	$\frac{8}{8} \frac{200}{200}$		deutlich streifig weniger deutlich
52	26./10.	A B	0 0	" "	230 [166]	K ₁ K ₁	— —	sauer Ag ₂ O	ausgeprägt streifig unten schwachstr.
53	28./10.	A B	0 0	" "	203 254	K ₁ K ₁	— —	" sauer	gleichmässig deutlich streifig
54	29./10.	A B	1,0 1,0	" "	294 [225]	K ₁ K ₁	— —	" Ag ₂ O	wenig streifig streifig { (weniger als 53)
55	30./10.	A B	0 0	" "	258 279	K ₁ K ₁	gekocht ungek.	sauer "	streifig "
56	31./10.	A B	1,0 1,0	" "	339 352	K ₁ K ₁	gekocht ungek.	" "	" "
57	2./11	A B	0 0	" "	166 319	F ₃ K ₁	0 —	— sauer	schwach streifig ausgeprägt streifig
58	3./11.	A B	1,0 1,0	" "	187 [267]	F ₃ K ₁	0 —	— Ag ₂ O	{ weniger streifig als 57 Streifung verwaschen
59	4./11.	A B	0 0	" "	208 202	F ₃ F ₃	$\frac{1}{1} \frac{100}{100}$	0,1 —	schwach gestreift deutlicher gestreift
60	5./11.	A B	1,0 1,0	" "	274 249	F ₃ F ₃	$\frac{2}{2} \frac{100}{100}$	0,5 —	schwach streifig " "

Nr.	Datum	Zeitdauer der Elektrolyse	Bezeichnung der Tiegel	Silbermenge im Tiegel vor Beginn der Elektrolyse	Behandlung des Niederschlags	Silber- niederschlag für 40 Min. in 50	Lösung			Aussehen des Niederschlags	Aussehen der Anoden nach der Elektrolyse
							Be- zeichnung	Grad der Elektro- lysirung	Acidität		
61	5./11.	40	$\left\{ \begin{array}{l} A \\ B \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,0 \\ 2,0 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{warm} \\ " \end{array} \right\}$	$\left[\begin{array}{l} 0,97314 \\ 918 \end{array} \right]$	$\left\{ \begin{array}{l} K_2 + K_3 \\ K_2 + K_3 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 20/400 \\ 20/400 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} - \\ - \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{Anode von 10 qcm; grau} \\ \text{Anode 1—2 qcm; tiefschwarz} \end{array} \right\}$	
62	6./11.	40	$\left\{ \begin{array}{l} A \\ B \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,9 \\ 2,9 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} " \\ " \end{array} \right\}$	$\left[\begin{array}{l} 408 \\ 275 \end{array} \right]$	$\left\{ \begin{array}{l} F_3 \\ F_3 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 3/100 \\ 2/100 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,0 \\ - \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{braun-violette Färbung} \\ \text{Conglomerate von Silber-nadeln} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{rothbraun} \\ \text{grauschwarz} \end{array} \right\}$
63	7./11.	40	$\left\{ \begin{array}{l} A \\ B \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 0 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} " \\ " \end{array} \right\}$	$\left[\begin{array}{l} 354 \\ 271 \end{array} \right]$	$\left\{ \begin{array}{l} F_3 \\ F_3 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 4/100 \\ 4/100 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,5 \\ - \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{schwach gestreift; violett gefärbt} \\ \text{starke Streifung} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{rothbraun} \\ \text{grauschwarz} \end{array} \right\}$
64	9./11.	40	$\left\{ \begin{array}{l} A \\ B \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,0 \\ 1,0 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} " \\ " \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 180 \\ 391 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} F_3 \\ F_3 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 5/100 \\ 5/100 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} Ag_2O \\ 1,2 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{schwach streifig} \\ \text{violett gefärbt} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{rothbraun} \\ " \end{array} \right\}$
65	20./11.	40	$\left\{ \begin{array}{l} A \\ B \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,2 \\ 2,2 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} " \\ " \end{array} \right\}$	$\left[\begin{array}{l} 305 \\ 238 \end{array} \right]$	$\left\{ \begin{array}{l} L \\ L \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,0 \\ Ag_2O \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,0 \\ Ag_2O \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{grobkörnig; ungefärbt} \\ \text{gleichmässig} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{heller} \\ \text{dunkler} \end{array} \right\}$
66	24./11.	40	$\left\{ \begin{array}{l} A \\ B \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 0 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} " \\ " \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 214 \\ 294 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} L \\ L \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,0 \\ Ag_2O \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} " \\ 2,0 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{violett gefärbt} \\ \text{gleichmässig} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{grauschwarz} \\ \text{gelbbraun} \end{array} \right\}$
67	24./11.	40	$\left\{ \begin{array}{l} A \\ B \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,0 \\ 1,0 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} " \\ " \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 252 \\ 409 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} L \\ L \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,0 \\ Ag_2O \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,0 \\ Ag_2O \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{violett gefärbt} \\ \text{violett gefärbt} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \text{grauschwarz} \\ \text{gelbbraun} \end{array} \right\}$

Nr.	Datum	Zeitdauer der Elektrolyse	Bezeichnung der Tiegel	Silbermenge im Tiegel vor Beginn der Elektrolyse	Behandlung des Niederschlages	Silber-niederschlag für 40 Min. in 3	Lösung		Aussehen des Niederschlages	Aussehen der Anoden nach der Elektrolyse
							Bezeichnung	Grad der Elektrolyse		
79	1896 11./12.	Min. 38	A B	5 0,2 0,2	warm "	0,97285 165	F ₅	$\frac{5}{100}$	streifig	{ Anode von 2,5 qcm; schwarz
							F ₅	0	gleichmässig	{ Anode von 10 qcm; grau
80	12./12.	40	A B	1,2 1,2	"	302 224	F ₅	$\frac{6}{100}$	{ ungewöhnlich stark gestreift gleichmässig	
							F ₅	$\frac{1}{100}$		
81	14./12.	41	A B	0 2,1	"	191 210	S ₁	0	neutr.	{ nicht streifig
							S ₁	0	"	
82	15./12.	40	A B	0 3,1	"	274 307	F ₅	$\frac{9}{200}$	streifig	{ Anode von 10 qcm; grau
							F ₅	$\frac{9}{200}$	gleichmässig	
83	16./12.	40	A B	1,0 4,1	"	207 287	S ₁	$\frac{2}{200}$	streifig	{ Anode von 1—2 qcm; tiefschwarz
							F ₅	$\frac{11}{200}$	Nester von Silbernadeln	
84	1897 7./1.	40	A B	0,4 0,4	"	209 210	F ₆	0	feinkörnig gleichmässig	
							S ₁	0	"	
85	8./1.	40	A B	1,4 1,4	"	234 284	S ₁	$\frac{4}{200}$	neutr.	
							F ₆	0	neutr. Ag ₂ O	

86	25./1.	40 {	A	0,4	"	176	S ₁	5/ ₂₀₀	neutr. Ag ₂ O	}	"
		B	B	0,4	"	224	F ₆	1/ ₁₀₀			
87	26./1.	40 {	A	1,4	"	234	S ₁	9/ ₂₀₀	neutr. Ag ₂ O		
		B	B	1,4	"	238	F ₆	10/ ₁₀₀			
88	28./1.	40 {	A	2,4	"	226	S ₁	7/ ₂₀₀	neutr.	gänzlich ungestreift	
		B	B	2,4	"	242	F ₆	11/ ₁₀₀	Ag ₂ O	unten schwach streifig	
89	30./1.	41 {	A	0,8	"	206	F ₆	19/ ₁₀₀	Ag ₂ O	ungestreift	
		B	B	0,8	"	210	S ₁	8/ ₂₀₀	neutr.		
90	1./2.	40 {	A	1,8	"	239	F ₆	17/ ₁₀₀	Ag ₂ O		"
		B	B	1,8	"	293	F ₆	1/ ₁₀₀	Ag ₂ O		
91	2./2.	40 {	A	0	"	217	F ₆	20/ ₂₀₀	Ag ₂ O		"
		B	B	2,8	"	277	F ₆	20/ ₂₀₀	Ag ₂ O		
92	3./2.	40 {	A	0	"	191	L	—	Ag ₂ O		"
		B	B	3,8	"	187	L	—	Ag ₂ O		
93	4./2.	40 {	A	0	"	194	L	—	Ag ₂ O		"
		B	B	4,7	"	345	F ₆	22/ ₂₀₀	Ag ₂ O		
94	6./2.	40 {	A	0	"	230	F ₆	23/ ₂₀₀	Ag ₂ O	schwach streifig	
		B	B	5,7	"	220	L	—	Ag ₂ O	weniger streifig	
95	8./2.	40 {	A	0	"	280	L	—	4,0	violett gefärbt; Ring	
		B	B	6,7	"	296	L	—	4,0	violett gestreift	
96	9./2.	40 {	A	0	"	148	F ₅	32/ ₂₀₀	—	ungestreift	
		B	B	7,7	"	239	F ₅	32/ ₂₀₀	—	unregelmässige Zeichnung	

2 *

gelbbraun

Nr.	Datum	Zeitdauer der Elektrolyse	Bezeichnung der Tiegel	Silbermenge im Tiegel vor Beginn der Elektrolyse	Behandlung des Niederschlages	Silber-niederschlag für 40 Min. in gr	Lösung			Aussehen des Niederschlages	Aussehen der Anoden nach der Elektrolyse
							Bezeichnung	Grad der Elektrolyse	Acidität		
97	1897 11./2.	Min. 10	A B	g 0	warm "	$\left[\begin{array}{c} 0,97186 \\ 166 \end{array} \right]$	F ₅ F ₅	$\frac{34}{200}$ $\frac{84}{200}$	— —	{ ungestreift unregelmässige Zeichnung	
98	12./2.	40	A B	0,2 0,2	" "	306 176	K ₁ F ₅	$\frac{120}{800}$ $\frac{36}{200}$	2,5 1,4	{ streifig gleichmässig	graubraun
99	13./2.	40	A B	1,2 1,2	" "	209 203	F ₅ S ₁	$\frac{37}{200}$ $\frac{9}{200}$	1,4 neutr.	{ streifig gleichmässig	" grauschwarz
100	16./2.	40	A B	2,2 2,2	" "	207 213	S ₁ L	$\frac{10}{200}$ —	neutr. Ag ₂ O	{ schwach streifig gleichmässig	"
101	16./2.	40	A B	3,2 3,2	" "	261 299	L F ₆	— $\frac{24}{200}$	Ag ₂ O Ag ₂ O	{ verwasch. Streifung gleichmässig	"
102	17./2.	40	A B	0,5 0,5	" "	$\left[\begin{array}{c} 252 \\ 356 \end{array} \right]$	F ₆ F ₈	$\frac{25}{200}$ $\frac{9}{100}$	Ag ₂ O 3,4	{ feinkörnig; schwach gestreift violett streifig; Ring	" rothbraun
103	18./2.	40	A B	1,5 1,5	" "	365 221	F ₈ F ₄	$\frac{7}{100}$ 0	3,4 2,5	{ violett gleichmässig	{ schwach rothbraun
104	19./2.	40	A B	2,4 2,4	" "	206 245	F ₄ K ₂ + K ₈	$\frac{1}{20}$ $\frac{1}{400}$	2,5 2,5	{ schwach streifig	{ grau

105	19./2.	$\left\{ \begin{array}{l} A \\ B \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 3,4 \\ 3,4 \end{array} \right\}$	"	$\left[\begin{array}{l} 253 \\ 335 \end{array} \right]$	$\left\{ \begin{array}{l} K_2 + K_3 \\ (K_2 + K_3) \end{array} \right\}$	$\begin{array}{l} 21/400 \\ 20/400 \end{array}$	0,5 0,5	$\left\{ \begin{array}{l} \text{gleichmässig} \\ \text{gelblich; flizige} \\ \text{Nadeln} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\}$	"
106	22./2.	$\left\{ \begin{array}{l} A \\ B \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 4,7 \\ 4,7 \end{array} \right\}$	"	$\left[\begin{array}{l} 241 \\ 258 \end{array} \right]$	$\left\{ \begin{array}{l} F_5 \\ F_5 \end{array} \right\}$	$\begin{array}{l} 40/300 \\ 40/200 \end{array}$	1,4 20,0	$\left\{ \begin{array}{l} \text{gleichmässig} \\ \text{starke} \\ \text{Krystallbildung} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\}$	" bräunlich
107	23./2.	$\left\{ \begin{array}{l} A \\ B \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,4 \\ 0,4 \end{array} \right\}$	"	$\left[\begin{array}{l} 277 \\ 294 \end{array} \right]$	$\left\{ \begin{array}{l} (K_2 + K_3) \\ L \end{array} \right\}$	$\begin{array}{l} 21/400 \\ - \end{array}$	0,5 3,9	$\left\{ \begin{array}{l} \text{gelblich, streifig} \\ \text{deutlicher gestreift;} \\ \text{nicht violett} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\}$	
108	24./2.	$\left\{ \begin{array}{l} A \\ B \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,4 \\ 1,4 \end{array} \right\}$	"	298 243	$\left\{ \begin{array}{l} L \\ S_2 \end{array} \right\}$	$\begin{array}{l} - \\ 0 \end{array}$	3,9 neutr.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{gleichmässig} \\ \text{schwach streifig} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\}$	beller dunkler
109	25./2.	$\left\{ \begin{array}{l} A \\ B \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,3 \\ 2,3 \end{array} \right\}$	"	240 316	$\left\{ \begin{array}{l} S_2 \\ K_1 \end{array} \right\}$	$\begin{array}{l} 0 \\ 120/800 \end{array}$	neutr. 2,5	$\left\{ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\}$	grau bräunlich
110	27./2.	$\left\{ \begin{array}{l} A \\ B \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 3,3 \\ 3,3 \end{array} \right\}$	"	229 245	$\left\{ \begin{array}{l} S_2 \\ L \end{array} \right\}$	$\begin{array}{l} 0 \\ - \end{array}$	neutr. 3,7	$\left\{ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\}$	grau bräunlich
111	4./3.	$\left\{ \begin{array}{l} A \\ B \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 4,3 \\ 4,3 \end{array} \right\}$	"	$\left[\begin{array}{l} 215 \\ 314 \end{array} \right]$	$\left\{ \begin{array}{l} S_2 \\ K_1 \end{array} \right\}$	$\begin{array}{l} 3/300 \\ 120/800 \end{array}$	neutr. 2,5	$\left\{ \begin{array}{l} \text{nichts Merkwürdiges} \\ \text{schwach gelblich} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\}$	grau "
112	4./8.	$\left\{ \begin{array}{l} A \\ B \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,5 \\ 0,5 \end{array} \right\}$	"	239 279	$\left\{ \begin{array}{l} S_1 \\ K_1 \end{array} \right\}$	$\begin{array}{l} 11/200 \\ 120/800 \end{array}$	neutr. 2,5	$\left\{ \begin{array}{l} \text{gleichmässig} \\ \text{schwach streifig} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\}$	"
113	5./8.	$\left\{ \begin{array}{l} A \\ B \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,2 \\ 0,2 \end{array} \right\}$	"	245 219	$\left\{ \begin{array}{l} K_2 + K_3 \\ S_1 \end{array} \right\}$	$\begin{array}{l} 22/400 \\ 12/200 \end{array}$	0,5 neutr.	$\left\{ \begin{array}{l} \text{gleichmässig} \\ \text{schwach streifig} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\}$	"
114	6./8.	$\left\{ \begin{array}{l} A \\ B \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1,1 \\ 1,1 \end{array} \right\}$	"	242 190	$\left\{ \begin{array}{l} S_1 \\ K_4 \end{array} \right\}$	$\begin{array}{l} 13/200 \\ 0 \end{array}$	" "	$\left\{ \begin{array}{l} \text{unten schwach} \\ \text{streifig} \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\}$	"
115	7./8.	$\left\{ \begin{array}{l} A \\ B \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 2,1 \\ 2,1 \end{array} \right\}$	"	201 201	$\left\{ \begin{array}{l} S_2 \\ S_2 \end{array} \right\}$	$\begin{array}{l} 4/300 \\ 4/300 \end{array}$	" "	$\left\{ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\}$	

IV. Discussion der Versuchsergebnisse.

Obgleich die Versuche sämmtlich mit gleicher Sorgfalt angestellt sind, so zeigen die Ergebnisse doch erhebliche Unterschiede. Der kleinste Werth des Niederschlages ist 0,97134 g (Versuch 21), der grösste 0,97473 g (Versuch 68). Wenn der Grund für die Unterschiede auch nicht überall mit Sicherheit angebbar ist, so liefert das umfangreiche Material doch manche Fingerzeige, wie sich gröbere Abweichungen vermeiden lassen und auf welchem Wege man vielleicht später zur Klarstellung einiger noch dunkler Vorgänge gelangen kann.

1. *Genauigkeit der Versuche.* Für die Discussion der Ergebnisse ist es zunächst wichtig, zu wissen, welche Genauigkeit sich unter Innehaltung völlig gleicher Verhältnisse erzielen lässt. Hierzu sollen die Zahlen herangezogen werden, die während eines Versuches mit den annähernd gleichen Tiegeln *A* und *B* gewonnen wurden. Die benutzte Lösung, die Art des Auswaschens der Niederschläge und die Beschaffenheit der Kathodenfläche (ob Platin oder Silber) spielen hier keine Rolle, vorausgesetzt, dass sie bei beiden Tiegeln gleich waren. Für sämmtliche Versuche, die sich hier anführen lassen, sind im Folgenden die Differenzen zwischen den Niederschlägen in $\frac{1}{100}$ mg angegeben.

Nr.	2	3	12	13	14	15	16	17	97	106	115
<i>A—B</i>	+11	—3	—5	0	+3	+1	+5	—2	+20	—17	0

Unter völlig gleichen Verhältnissen lässt sich demnach mit dem Voltameter eine Uebereinstimmung auf etwa $\frac{1}{10\,000}$ erreichen.

Nicht so gut stimmen die Tiegel *A* und *C* unter sonst gleichen Verhältnissen.

Nr.	6	7	20	21	22	23	24	25	29
<i>A—C</i>	—10	+18	—38	—12	—12	—12	+38	+35	—6

Eine Abweichung im bestimmten Sinne lässt sich jedoch nicht nachweisen.

2. *Einfluss des Auswaschens.* Von Wichtigkeit sind weiter die Unterschiede, die die Niederschläge nach kalter bez. warmer Behandlung aufweisen, wenn sie unter völlig gleichen Verhält-

nissen ausgeschieden sind. Da zwischen den Tiegeln *A* und *C* kein regelmässiger Unterschied besteht, sind auch die Versuche mit herangezogen, bei denen diese beiden gleichzeitig eingeschaltet waren.

Nr.	34	35	36	45	46	47	48	} Mittel
kalt—warm	+ 11	+ 45	+ 67	+ 22	— 24	+ 34	+ 39	

+ 28

Die Zahlen stimmen wenig überein, einmal findet sogar eine Abweichung im entgegengesetzten Sinne statt. Im Mittel ergibt sich bei warmer Auswaschung ein um 0,28 mg kleinerer Niederschlag als bei kalter. Da sich während der einstündigen Behandlung in heissem Wasser 0,1—0,2 mg Silber lösen, so scheint also bei nur kalter Auswaschung im Mittel etwa der gleiche Betrag Nitrat im Niederschlage eingeschlossen zu bleiben.

3. *Niederschläge auf Platin und auf Silber.* Eine weitere Frage, die schon häufiger aufgeworfen ist, betrifft etwaige Unterschiede zwischen Niederschlägen, die direct auf Platin oder auf bereits vorhandenem Silber gebildet sind. Es scheint, als verhielten sich die verschiedenen Lösungen in dieser Beziehung nicht gleich. Versuch 81 ist mit frischer Lösung angesetzt; hier war der Niederschlag auf blankem Platin um 0,19 mg leichter als auf Silber. Die häufiger elektrolysirte Lösung F_5 lieferte nach Versuch 82 auf Platin 0,33 mg weniger als auf Silber. Die saure Lösung *L*, die, wie bei Versuch 107 bestimmt, 3,9 mg HNO_3 auf 1 g AgNO_3 enthielt, ergab nach Versuch 95 auf Platin 0,16 mg weniger als auf Silber, während die Lösung F_5 , die seit dem eben erwähnten Versuch 81 häufiger elektrolysiert war und dadurch, wie später (Versuch 98) festgestellt, 1,4 mg HNO_3 auf 1 g AgNO_3 enthielt, nach Versuch 96 auf Platin 0,91 mg weniger als auf Silber lieferte.

Besonders auffällig sind die Unterschiede zwischen den auf Silber und auf Platin gebildeten Niederschlägen während der Versuche 66 bis 71, wo eine saure Lösung in dem einen und eine mit Ag_2O versetzte Lösung in dem anderen Tiegel elektrolysiert wurde. Die mit Ag_2O versetzte Lösung liefert bei zunehmender Dicke der Silberschicht im Tiegel wachsende Werthe des Niederschlages und nach Entfernung des Silbers aus dem Tiegel wieder den ursprünglichen niedrigen Werth.

Die Niederschläge aus der sauren Lösung zeigen ebenfalls eine Zunahme, die aber weniger regelmässig ist; Versuch 71 kann hier nicht als Controle für 66 gelten, da zuvor der Lösung mehr Säure zugesetzt war. Von der Annahme ausgehend, dass sich der Unterschied besonders zu Anfang der Elektrolyse geltend machen würde, wurde die Dauer der Elektrolyse für Versuch 73 nur auf 20 Minuten bemessen. Die gewonnenen Zahlen unterscheiden sich um 0,56 mg im früher beobachteten Sinne.

Ferner sind hier die Versuche 91 bis 94 anzuführen, die mit zwei Ag_2O -haltigen Lösungen verschiedener Herkunft angestellt wurden. Die Lösung L scheint darnach den früher beobachteten Unterschied nicht mehr zu liefern, bei Lösung F_6 zeigt er sich deutlich und beträgt nach Versuch 91 0,60 mg und, wenn man 93 und 94 vergleicht, 1,15 mg.

Ein weiterer Anhalt dafür, dass auf Platin weniger als auf Silber ausgeschieden wird, scheint mir auch im Folgenden zu liegen. Die Versuche, die deshalb nicht unter die normalen (p. 33) gerechnet sind, da bei ihnen Platin die Kathode bildete, die sonst aber den normalen Bedingungen entsprechen (es sind dies die Versuche 26₁, 39₁, 49₁, 57₁, 59 und 81₁), liefern als Mittelwerth 0,97186 g, während die normalen 0,97219 g ergeben.

Nach allem diesen scheint ein derartiger Unterschied zwischen Platin und Silber thatsächlich zu bestehen. Auf Verluste beim Auswaschen ist er nicht zurückzuführen; vielleicht ist er in der Verschiedenheit der Oberflächen, die beim Platin glatt und beim Silber rauh ist, begründet. Die Versuche 31 bis 33 und 51, die zur Aufklärung mit einem Silberriegel *D* angestellt wurden, missglückten, da sich in demselben kein festhaftender Niederschlag erzielen liess, was an der besonderen Beschaffenheit der Oberfläche gelegen haben muss.

4. *Häufig elektrolysirte und saure Lösungen.* Eine wichtige Thatsache, die mir erst im Laufe der Versuche unzweifelhaft wurde, besteht darin, dass die Lösungen, wenn sie häufiger zur Elektrolyse benutzt sind, für die gleiche Strommenge schwerere Niederschläge liefern als frische Lösungen. Die schwereren Niederschläge sind schon äusserlich durch die Verticalstreifung

zu erkennen, über die auch Versuche von Hrn. Behn¹⁾ vorliegen, und durch ihre Neigung zur Bildung von groben Krystallen und Nadeln, während bei den aus frischen Lösungen gewonnenen Niederschlägen die Kathodenfläche mit feinen Krystallen gleichmässig bedeckt ist. Wenn auch nicht alle Lösungen den gleichen Grad der Veränderlichkeit zeigen, so ist doch nach den Beobachtungen an dem Bestehen einer solchen nicht zu zweifeln. Rodger und Watson²⁾ haben bereits auf diese Veränderlichkeit des Elektrolytes hingewiesen, wovon weiter unten die Rede sein wird.

Betrachtet man zunächst die Versuche 12—30, die in die Zeit vom 21. Februar bis 29. April 1896 fallen, und stellt die Niederschläge aus der stark elektrolysirten Lösung K_1 und aus den verhältnissmässig wenig gebrauchten Lösungen K_2 und K_3 einander gegenüber, so ergibt sich noch kein Unterschied in dem angegebenen Sinne. Unter Ausschluss der Niederschläge, die auf Platin gebildet sind, liefert die Lösung K_1 nach den Versuchen 14, 15, 20, 23, 27₂, 29 und 30 als Mittelwerth 0,97208 g, während er für die Lösungen K_2 und K_3 nach den Versuchen 13, 17, 24 und 25 0,97223 g beträgt. Die häufiger gebrauchte Lösung lieferte darnach eher etwas weniger; beide Lösungen liefern nahezu den normalen Werth des Niederschlages. Dass die Lösung K_1 , trotzdem sie am Ende der Versuchsreihe bereits 11 g Silber auf 100 ccm Lösung geliefert hatte, noch nicht wesentlich geändert war, beweisen auch die Versuche 18, 19, 27 und 28, wo sie entweder mit K_2 oder mit der frischen Lösung F_1 direct verglichen wurde. Nur Versuch 26 scheint dagegen zu sprechen, er ist jedoch nicht beweiskräftig, da auf Platin und auf dünnen Silberbezügen gerade mit frischen Lösungen auch sonst sehr kleine Werthe gefunden sind (Versuch 57, 58 und 79).

Ein anderes Verhalten zeigt die Lösung K_1 bereits in der Versuchsreihe 34 bis 44, die in die Zeit vom 25. Juni bis 4. Juli 1896 fällt. Die auf Platin gebildeten Niederschläge sind wieder von der Betrachtung ausgeschlossen. Für die Lösung K_1 , aus der am Ende der Versuchsreihe 13 g Silber auf 100 ccm aus-

---

1) Behn, Wied. Ann. 51. p. 105. 1894.

2) Rodger und Watson, Phil. Trans. 186. II. p. 631. 1895.

geschieden war, ergiebt sich nach den Versuchen 35₂, 38₂, 40₂, 41₁, 42₁, 43₁ und 44₁ als Mittelwerth des Niederschlages 0,97271 g, während die gleichzeitig benutzte, weniger häufig elektrolysirte Lösung F₂ nach den Versuchen 40₁, 41₂, 42₂, 43₂ und 44₂ als Mittelwerth 0,97209 g, also nahezu den Normalwerth liefert. Die Niederschläge aus K₁ zeigten häufiger die verticale Streifung und stimmten ihrem Gewichte nach wenig untereinander überein.

Noch stärker verändert zeigt sich die Lösung K₁ in der Versuchsreihe 45 bis 51 vom 16. bis 24. September 1896, an deren Ende sie 14 g Silber auf 100 ccm geliefert hat. Der Niederschlag ist stark streifig, enthält einzelne stark hervortretende Nadeln und beträgt nach den Versuchen 46₁, 47₁ und 48₁ im Mittel 0,97298 g, also fast $\frac{1}{1000}$ mehr als aus frischer Lösung.

Die aus Frankfurter Krystallen hergestellten Lösungen zeigten eine stärkere Veränderlichkeit. F₁ liefert in Versuch 38, nachdem erst 6,5 g Silber auf 100 ccm aus ihr ausgeschieden waren, bereits einen stark streifigen Niederschlag von 0,97302 g bei dem zum ersten Male am Boden des Tiegels ein violetter Fleck beobachtet wurde, von dem später noch mehr die Rede sein wird. Aehnlich verhalten sich die Lösungen F₅ während der Versuche 57 bis 60, 62 und 63 und F₂ während der Versuche 74 bis 78. Letztere ist bei Versuch 79 und 80 direct mit dem bis dahin ungebrauchten Theile desselben und in Versuch 83 mit einer frischen Lösung von Schering verglichen. Darnach liefert sie, nachdem etwa 5 g Silber auf 100 ccm aus ihr ausgeschieden waren, bereits nahezu $\frac{1}{1000}$ mehr als die frischen Lösungen. Die Lösungen F₄ und F₆ kommen hier nicht in Betracht, da ihnen HNO₃ bez. Ag₂O zugesetzt ist.

Die Lösungen von Schering erschienen weniger veränderlich, wie die Versuche 99 und 100 zeigen.

Es dürfte somit trotz einiger Ausnahmen als erwiesen gelten, dass die Lösungen bei häufiger Elektrolysirung immer grössere Niederschläge für die gleiche Strommenge liefern, die sich schon äusserlich durch die Streifung zu erkennen geben. Der Unterschied zwischen frischen und gebrauchten Lösungen erreicht $\frac{1}{1000}$ des Betrages und zwar bei einigen Lösungen schneller als bei anderen.

Auch Rodger und Watson haben, wie bereits oben erwähnt, Unterschiede bis $\frac{1}{1000}$ in der Menge des Silberniederschlags aus frischen und häufiger gebrauchten Nitratlösungen gefunden. Sie benutzten allerdings zur Elektrolyse Ströme von 5 Amp. bei 250 qcm Kathoden- und bei 22 qcm Anodenfläche. Sie vermuthen, dass sich während der Elektrolyse basische Verbindungen bilden, und führen dabei an, dass auch von mir¹⁾ grössere Niederschläge aus Lösungen, die mit Ag_2O gesättigt waren, als aus neutralen erhalten sind.

Durch diese Anschauung beeinflusst, beschloss ich, die häufig elektrolysirte Lösung K_1 von Kahlbaum mit Ag_2O zu behandeln, um dann eine weitere Vergrösserung der Niederschläge zu erzielen. Die Lösung wurde in zwei Theile getheilt; der eine blieb unverändert, der andere wurde mit Ag_2O digerirt, das mit Hülfe von NaOH gefällt und gut ausgewaschen war. Die Ag_2O -haltige Lösung wurde hier, wie auch bei allen späteren Versuchen, vor der Eintüllung in die Tiegel sorgfältig filtrirt und nach Gebrauch wieder zu der übrigen mit Ag_2O versetzten Lösung geschüttet.

Diese beiden Lösungen wurden in Hintereinanderschaltung elektrolysirt. Das Ergebniss entsprach nicht den Erwartungen. Nach den Versuchen 52 bis 54 ist der Niederschlag aus den mit Ag_2O digerirten Theilen im Mittel um $\frac{6}{10000}$ leichter als der aus dem unveränderten Theile der Lösung K_1 und zeigt nicht mehr die Streifung des letzteren, sondern setzt sich gleichmässig ab. Die Versuche 55 und 56 zeigen, dass diese Veränderung nicht auf die beim Digeriren der Lösung angewandte Wärme zurückzuführen ist. Die Vergleiche der beiden Lösungen mit der frischen Lösung F_3 in den Versuchen 57 und 58 ergaben in jedem Falle einen beträchtlichen Unterschied gegen F_3 . Die Niederschläge aus beiden Theilen von K_1 haben ziemlich schwankende Werthe, die von der bereits im Tiegel befindlichen Silbermenge abzuhängen scheinen. Nach dem ersten Versuche dieser Reihe wurde der unveränderte Theil der Lösung K_1 mit Lackmuspapier auf Neutralität geprüft und erwies sich als deutlich sauer. Eine spätere Titrirung dieser Lösung mit NaOH (vgl. Versuch 98) ergab 2,5 mg HNO_3 auf 1 g

---

1) K. Kahle, Rep. Brit. Assoc. 1892. p. 148.

AgNO_3 . Diese Säure muss in der ursprünglich neutralen Lösung während der Elektrolyse entstanden sein, indem ein Theil der NO_3 -Ionen unter Mitwirkung des Wassers HNO_3 gebildet hat, entweder dadurch, dass direct ein Theil der Anode oxydirt wird, oder dadurch, dass aus dem Nitrat der Lösung Ag_2O_2 gebildet wird, das sich an der Anode abscheidet. Auf diese Weise entstehen an der Anode die stets bei der Elektrolyse des Silbers beobachteten grauen oder schwarzen Bezüge, die Oxydationsproducte des Silbers enthalten und deren Bildung ohne gleichzeitige Entwicklung freier Säure unmöglich ist.

Trotzdem der Elektrolyt also freie Säure enthält, liefert er dennoch mehr Silber als im neutralen Zustande. Es fragt sich, ob auch Lösungen, denen absichtlich freie Säure zugesetzt ist, dieses merkwürdige Verhalten zeigen. Zur Aufklärung dieser Frage wurden die 200 ccm der Lösung F_3 , aus der bisher 2 g Silber ausgeschieden waren, in zwei gleiche Theile getheilt, die in Hintereinanderschaltung mehrere Male (Versuch 59, 60, 62, 63) elektrolytisch wurden; dem einen Theil F_3 wurde dabei von Mal zu Mal mehr Säure zugesetzt. Die anfangs normalen Beträge der Niederschläge nehmen im Laufe der Versuche zu, und zwar die aus der sauren Lösung schneller als aus der neutralen. Nach Zusatz von 1 mg HNO_3 zu F_3 bildete sich aus ihr ein Niederschlag von braunvioletter Färbung, die zum ersten Male bei Versuch 38 allerdings nur an einer Stelle des Bodens beobachtet war. Auch in diesem Falle macht sich die Färbung besonders am Boden bemerkbar. Bei den späteren Versuchen wurde meistens in der Mitte der verticalen Tiegelwandung ein deutlich ausgeprägter, horizontal um den ganzen Tiegel laufender braunvioletter Ring beobachtet, der nach dem ebenfalls gefärbten Boden des Tiegels zu verschwimmt und nach oben schärfer abgegrenzt ist. Die Färbung bleibt auch nach dem Entleeren der Tiegel bestehen, geht aber, wenn man die Tiegel unter Wasser erhitzt, bei etwa 30° zunächst in Gelb über und verschwindet bei etwa 40° gänzlich. Nach dem Auswaschen und Trocknen unterscheiden sich die früher gefärbten Niederschläge nicht von den normalen; nur am Boden der Tiegel blieben häufiger trübe Flecke ohne metallischen Glanz zurück. Auch die Anoden

nehmen in den sauren Lösungen während der Elektrolyse ein anderes Aussehen als die in neutralen Lösungen an; in ersteren färben sie sich rostbraun, in letzteren bekanntlich grau. Der braune Bezug haftet weniger fest als der graue.

Die Lösung F'_3 verlor die eben geschilderten Eigenschaften auf Zusatz von Ag_2O , während die Lösung F_3 auf Zusatz von Säure sofort in den früheren Zustand von F_3 überging. Dies beweist Versuch 64, wo F'_3 einen ungefärbten Niederschlag von nahezu normalem Werthe, F_3 dagegen einen gefärbten, um 2,11 mg schwereren Niederschlag lieferte.

Diese Beobachtung wurde durch die Versuche 65 bis 72 an der Lösung L bestätigt, die durch Zusammengiessen von F_1 , F_2 und F'_3 entstanden und mit Ag_2O versetzt ist. Ein Theil derselben ist hernach angesäuert und liefert farbige, abnorm schwere Niederschläge, nachdem 2 mg HNO_3 auf 1 g $AgNO_2$ zugesetzt waren, während aus der Ag_2O -haltigen Lösung ungefärbte, gleichmässige Niederschläge entstehen, die mit zunehmender Dicke des Niederschlages schwerer werden. Die farbigen Niederschläge wurden später auch bei Lösung L in Versuch 95 und bei Lösung F_3 in Versuch 102₂ und 103₁ beobachtet.

Nicht im Einklang hiermit stehen die Ergebnisse der Versuche 74 bis 83. Zur Bestätigung der früheren Erfahrungen sollten hier zwei Lösungen gleicher Herkunft F'_4 und F'_5 (einer späteren Sendung krystallisirten Nitrats aus Frankfurt entstammend), von denen die erstere angesäuert, die letztere im ursprünglichen Zustande war, miteinander verglichen werden. Wider Erwarten änderte sich jedoch die ursprüngliche neutrale Lösung bei wiederholter Elektrolysirung schneller als die angesäuerte, mit der sich auch nicht die früher beobachtete Färbung des Niederschlages erzielen liess. Dass sich aus der Lösung F'_5 in Folge der wiederholten Elektrolyse erheblich mehr Silber ausschied, wurde auch durch Vergleich mit dem noch nicht elektrolysirten Theile von F'_5 , sowie mit einer frischen Lösung aus Schering'schen Krystallen in den Versuchen 79 bis 83 festgestellt.

Eine zuverlässige Erklärung dieser verwickelten Vorgänge zu geben, ist mir nicht möglich. Die Annahme von Rodger und Watson, dass die Zunahme des Niederschlages aus

häufiger gebrauchten Lösungen auf die Bildung von Ag_2O in den Lösungen zurückzuführen sei, scheint mir jedoch wenig begründet, da die Lösungen bei häufiger Elektrolyse sauer werden und da ein gleichzeitiges Vorhandensein von Ag_2O und freier Säure nicht denkbar ist. Diese Säurebildung (p. 28) dürfte auf die unvollständige Auflösung der Anode zurückzuführen sein. Vielleicht gehen die hier gebildeten Verbindungen, die nach neueren Untersuchungen¹⁾ nicht einfach aus Ag_2O_2 bestehen, sondern wesentlich verwickeltere Zusammensetzung besitzen sollen, theilweise in Lösung und werden dann auch elektrolysiert unter Abscheidung von Sauerstoffverbindungen des Silbers. Eine andere Möglichkeit wäre, dass sich, ähnlich wie Foerster und Seidel²⁾ bei der Elektrolyse des Kupfersulfats beobachteten, auch bei der Elektrolyse des Silbernitrats Verbindungen mit Silberionen von geringerer Werthigkeit als die normalen bildeten.

5. *Farbige Niederschläge.* Weiter bleibt vorläufig die Frage offen, ob die farbigen Niederschläge dieselbe Entstehungsursache haben, wie die ungefärbten Niederschläge von zu hohem Gewicht, und sich nur bei Verstärkung des für die letzteren erforderlichen Zustandes der Lösung bilden, oder ob hier eine ganz neue Erscheinung vorliegt. Dass die Bildung der farbigen Niederschläge mit den Vorgängen an der Anode zusammenhängt, dafür scheint mir folgendes zu sprechen. Sie bilden sich nur in der unteren Hälfte des Tiegels, wohin die an der Anode in Lösung gegangenen Nebenproducte durch die von der Anode abfließende concentrirte Lösung hauptsächlich geführt werden. Ferner treten sie nicht auf, wenn man die abnorme Lösung in einem Hebevoltameter elektrolysiert, in dem die an der Anode gelösten Stoffe nicht zur Kathode gelangen können.

Dies beweist folgender am 21. November 1896 angestellter Versuch. Tiegel A war mit einem kleinen Becherglase, das

---

1) Sie bestehen vermuthlich nach Šulc, Zeitschr. f. anorg. Chem. **12.** p. 89. 1896 aus $3\text{Ag}_2\text{O}$, AgNO_3 , nach Mulder und Heringa, Journ. Chem. Soc. Abstr. **70.** II. p. 561. 1896 aus $2\text{Ag}_3\text{O}_4$, AgNO_3 oder $3\text{Ag}_2\text{O}_2$, AgNO_3 .

2) Foerster und Seidel, Zeitschr. f. anorg. Chem. **14.** p. 106. 1897

die Anode enthielt, durch einen 3 cm langen und 1 cm weiten Heber verbunden, der ebenso wie die beiden Gefässe mit der Lösung gefüllt war. In Hintereinanderschaltung hiermit befand sich Tiegel *B* in üblicher Anordnung. Beide Voltameter waren mit der Lösung *L* beschickt, die 20 mg HNO_3 , auf 1 g AgNO_3 enthielt, und wurden 40 Min. lang von einem Strom von 0,3 bis 0,4 Amp. durchflossen. An der Kathode des Heber-voltameters wurde dabei 0,87306 g ungefärbtes Silber, im gewöhnlichen Voltameter 0,87350 g gefärbtes Silber abgeschieden. Die Zahlen sind mit den übrigen nicht vergleichbar, da bei diesem Versuche das Clarkelement nicht compensirt wurde.

Es mag hier noch Erwähnung finden, dass die Lösungen die Eigenschaft, farbige Niederschläge zu bilden, bei längerem Digeriren mit fein zertheiltem Silber verlieren. Die Lösung *L*, die am 8. Februar 1897 (Versuch 95) noch den farbigen Niederschlag lieferte, war am 22. Februar 1897 20 Stunden bei etwa 90° mit Silberspähnen digerirt, wodurch sich ihr Säuregehalt nicht wesentlich änderte. Nach Versuch 107₂ und 108₁ besitzt der aus ihr nach dieser Behandlung abgeschiedene Niederschlag allerdings noch den hohen Werth, aber nicht mehr die früher beobachtete violette Färbung.

6. *Silberoxydhaltige Lösungen.* Schliesslich mögen noch einige Worte über die Ag_2O -haltigen Lösungen folgen. Wenn es auch möglich war, durch Digeriren der abnormen Lösungen mit Ag_2O die Entstehung der farbigen Niederschläge zu verhindern, so lieferten die Ag_2O -haltigen Lösungen doch nicht immer die normalen Niederschlagswerthe, sondern zeigten vielmehr, trotz Aufwendung grösster Sorgfalt bei den Versuchen, ein unregelmässiges Verhalten. Die Veränderlichkeit dieser Lösungen mit dem Grade der Elektrolysirung konnte nicht mit Sicherheit festgestellt werden. Die Menge des aus ihnen abgeschiedenen Silbers scheint jedoch stärker, als bei den übrigen Lösungen von der Menge des bereits in den Tiegeln enthaltenen Silbers abhängig zu sein. Auser dem hierfür bereits (p. 23) mitgetheilten Material kann hierfür noch Versuch 101₂ und 102₁ angeführt werden. Unter Ausscheidung derjenigen Versuche, bei denen der Niederschlag auf blankem Platin gebildet war, ergiebt sich aus den Versuchen 54₂, 58₂, 64₁, 65₂, 67₁, 68₁, 69₁, 70₁, 72₁, 84₁, 85₂, 86₂, 87₂, 88₂, 89₁, 90₁, 90₂, 91₂, 92₂,

93₂, 94₂, 100₂, 101₁, 101₂ und 102₁ als Mittelwerth des Niederschlages aus Ag₂O-haltigen Lösungen 0,97257 g gegenüber 0,97219 g als Mittelwerth aus normalen Lösungen. In guter Uebereinstimmung hiermit habe ich bei früher angestellten Versuchen¹⁾ aus Ag₂O-haltigen Lösungen im Mittel einen um $\frac{5}{10000}$ schwereren Niederschlag als aus normalen Lösungen gefunden.

Die im Vorigen behandelten Fragen über die Fehlerquellen des Silbervoltameters sind selbst durch das umfangreiche Beobachtungsmaterial grösstentheils nicht endgültig so weit beantwortet, dass nun eine abgeschlossene Vorschrift für den Gebrauch des Silbervoltameters gegeben werden könnte. Als Grundlage für die Systematik weiterer Messungen in diesem Sinne werden sie jedoch von Werth sein.

V. Clarkelemente.

Es fragt sich jetzt, welcher Werth der elektromotorischen Kraft des Clarkelementes kann nach den angestellten Versuchen als der zuverlässigste gelten. Zur Bestimmung dieses Werthes sind diejenigen Versuche heranzuziehen, bei denen die oben besprochenen Fehlerquellen möglichst vermieden waren. Es sind daher nur diejenigen Versuche berücksichtigt, bei denen die folgenden Bedingungen erfüllt gewesen sind:

Der Niederschlag war auf einem bereits im Tiegel vorhandenen Niederschlag gebildet, letzterer überstieg jedoch nicht 4 g.

Die Niederschläge waren erst wiederholt kalt ausgespült und standen dann 1 Stunde lang in heissem Wasser von etwa 80°.

Die zur Elektrolyse benutzte 20procentige Lösung hatte nicht mehr als 2 g Silber auf 100 ccm geliefert. Die Grenze ist hier sehr niedrig gesetzt wegen der starken Veränderlichkeit der aus Frankfurter Krystallen hergestellten Lösungen.

Diesen Bedingungen entsprechen die 26 in der folgenden Tabelle zusammengestellten Versuche.

---

1) K. Kahle, Rep. Brit. Assoc. 1892. p. 148.

Normale Versuche.

Ver- such Nr.	Silber- nieder- schlag für 40 Min. in g	Δ $^{1/100}$ mg	Ver- such Nr.	Silber- nieder- schlag für 40 Min. in g	Δ $^{1/100}$ mg	Ver- such Nr.	Silber- nieder- schlag für 40 Min. in g	Δ $^{1/100}$ mg
24 ₁	0,97263	+ 44	58 ₁	0,97187	- 32	83 ₁	0,97207	- 12
24 ₂	215	- 4	59 ₂	202	- 17	84 ₂	210	- 9
25 ₁	252	+ 33	60 ₃	249	+ 30	85 ₁	234	+ 15
25 ₂	217	- 2	74 ₂	202	- 17	108 ₃	243	+ 24
27 ₁	190	- 29	75 ₂	246	+ 27	109 ₁	240	+ 21
40 ₁	235	+ 16	76 ₂	280	+ 61	110 ₁	229	+ 10
41 ₂	216	- 3	79 ₂	165	- 54	114 ₂	190	- 29
42 ₂	200	- 19	81 ₂	210	- 9	115 ₁	201	- 18
43 ₂	207	- 12				115 ₂	201	- 18

Hieraus ergibt sich für die normalen Niederschläge der Mittelwerth 0,97219 g, der oben schon häufiger zum Vergleiche mit anderen Niederschlägen angezogen ist. Der mittlere Fehler einer Bestimmung ist $\pm 0,27$ mg, der des Mittelwerthes $\pm 0,05$ mg.

An diesem Werthe ist zur Berechnung der elektromotorischen Kraft des Clarkelementes wegen der Wägung in Luft (p. 4) eine Correction von $- 0,03$ mg und wegen der Löslichkeit des Silbers in heissem Wasser (p. 8) eine solche von $+ 0,14$ mg angebracht. Als Silberniederschlag für 40 Minuten ist unter den oben beschriebenen Versuchsbedingungen also

$$p = 0,9723 \text{ g}$$

in Rechnung zu setzen. Der Widerstand, an dessen Enden das Clarkelement compensirt wurde, beträgt nach Vergleichen mit den Normalen der Reichsanstalt¹⁾

$$w = 4,00002 \text{ int. Ohm bei } 20^\circ.$$

Unter Einführung des gesetzlich festgelegten Silberäquivalents von 1,118 mg/sec ergibt sich für die elektromotorische Kraft des Clarkelementes bei 0° :

1) Jaeger u. Kahle, Wied. Ann. 64. p. 456. 1898.

$$e_0 = \frac{972,3 \times 4,00002}{1,118 \times 60 \times 40}$$

$$= 1,4494_6 \text{ int. Volt}$$

und

$$e_{15} = 1,4330_5 \text{ int. Volt}$$

unter Einführung der in der Reichsanstalt¹⁾ bestimmten Differenz von 0,0164 int. Volt zwischen der elektromotorischen Kraft bei 0° und bei 15°.

VI. Cadmiumelemente.

Im Anschluss hieran möchte ich noch das Ergebniss einer silbervoltametrischen Bestimmung des Cadmiumelementes bei 20° mittheilen, die die Herren Jaeger und Diesselhorst im Januar 1898 in der Reichsanstalt ausgeführt und mir freundlichst zur Verfügung gestellt haben. Die Versuche sind nach demselben Verfahren und unter Innehaltung wesentlich gleicher Bedingungen, wie die hier als normal bezeichneten, durchgeführt. Als Compensationswiderstand wurde dieselbe 4 Ohm-Büchse benutzt. Das eine der beiden hintereinander geschalteten Voltmeter bildete Tiegel *A*. Das zweite *C'* war eine flache Platinschale von etwa 70 qcm Kathodenfläche. Damit das Silber besser haftete, waren beide Tiegel leicht angeätzt. Der Elektrolyt war eine 20procentige Lösung von Kahlbaum'schen Nitratkristallen. Die Tiegel enthielten stets 75 ccm derselben. Die Anoden waren stabförmig und hatten annähernd dieselben Abmessungen, wie die von mir benutzten. Der Strom besass eine Stärke von etwa 0,25 Amp., und wurde eine Stunde geschlossen gehalten, sodass jedesmal etwa 1,025 g Silber niedergeschlagen wurde. Nachdem die Niederschläge kalt abgewaschen waren, wurden sie etwa $\frac{1}{2}$ Stunde in Wasser von etwa 70° belassen. Die wegen der Löslichkeit des Silbers anzubringende Correction wurde unter diesen Umständen zu 0,03 mg bestimmt. Die Versuche lassen sich paarweise zusammenfassen. Beim ersten (Reihe 1 der Tabelle) wurde ein Niederschlag aus einmal benutzter Lösung auf blankem Platin gebildet, beim zweiten (Reihe 2 der Tabelle) wurde auf diesem Niederschlag ein zweiter aus frischer Lösung erzeugt.

---

1) Jaeger u. Kahle, Wied. Ann. 65. p. 926. 1898.

In der folgenden Tabelle sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt. Die angegebenen Zahlen sind auf einen Mittelwerth der elektromotorischen Kraft reducirt, der durch Vergleichung einer grossen Zahl von Elementen gefunden wurde.

Voltametrische Bestimmung des Cadmiumelementes
von Jaeger und Diesellhorst.

Versuch-Nr.	Tiegel	E. M. K. des Cadmium- elementes bei 20°	
		Reihe 1	Reihe 2
1	A	1,01863	1,01850
	C'	60	64
2	A	45	47
	C'	35	31
3	A	34	54
	C'	40	56
4	A	35	53
	C'	45	66
Mittel	A	1,01844	1,01851
	C'	1,01845	1,01854

Als Gesamtmittel ergibt sich aus diesen Versuchen demnach für die elektromotorische Kraft des Cadmiumelementes bei 20°

$$e = 1,0184_9 \text{ int. Volt.}$$

Die Zahlen zeigen wohl deshalb eine bessere Uebereinstimmung unter einander als die vorigen (die grösste Abweichung im Mittel bleibt unter $\frac{2}{10,000}$), weil die Versuche von vornherein unter gleichen Bedingungen ausgeführt wurden, während ich erst im Laufe der Versuche bestimmte Regeln für dieselben ermittelte. Es zeigt sich auch hier, dass die auf Platin gebildeten Niederschläge (im Mittel um etwa $\frac{1}{10,000}$) kleiner als die auf Silber ausfallen.

VII. Schlussergebniss.

Durch directe oft wiederholte Vergleichung der Clark- und Cadmiumelemente¹⁾ untereinander hat sich als Verhältniss der beiden Elemente ergeben

$$\frac{\text{Clark } 15^\circ}{\text{Cadm. } 20^\circ} = 1,40663.$$

1) Jaeger u. Kahle, Wied. Ann. 65. p. 926. 1898.

Die beiden unabhängig voneinander ermittelten absoluten Ziffern liefern

$$\frac{\text{Clark } 15^{\circ}}{\text{Cadm. } 20^{\circ}} = 1,40703.$$

Vertheilt man die geringe Differenz unter der Annahme, dass das direct ermittelte Verhältniss den richtigen Werth darstellt, auf die beiden absoluten Zahlen, so ergiebt sich:

$$\text{Clark } 15^{\circ} = 1,4328_5 \text{ int. Volt.}$$

$$\text{Cadm. } 20^{\circ} = 1,0186_3 \text{ ,, ,,}$$

Der diesen Zahlen anhaftende Fehler wird kaum $\frac{2}{10000}$ betragen.

Ferner erhält man demnach

$$\text{Clark } 0^{\circ} = 1,4492_5 \text{ int. Volt.}$$

Die seiner Zeit von mir vorgenommene absolute Bestimmung dieses Werthes mit Hülfe des Helmholtz'schen Elektrodynamometers (vgl. die Einleitung) ergab

$$\text{Clark } 0^{\circ} = 1,4488 \text{ Volt.}$$

Da bei dieser Bestimmung dieselben Elemente und derselbe Compensationswiderstand benutzt wurden, so lässt sich jetzt aus den hier beschriebenen silbervoltametrischen Messungen das Silberäquivalent für die von mir mit dem Helmholtz'schen Elektrodynamometer bestimmte Stromeinheit ableiten.

Es ergiebt sich

$$E = 1,1183 \text{ mg/sec,}$$

in guter Uebereinstimmung mit den früher gefundenen Werthen.

(Eingegangen 29. September 1898.)