**8. Über das von F. und W. Kohlrausch bestimmte
elektrochemische Äquivalent des Silbers,
insbesondere mit Rücksicht auf die sogenannte
Anodenflüssigkeit;
von Friedr. Kohlrausch.**

Ausgeführt mit Mitteln aus der Jagor-Stiftung.

Die genannten Bestimmungen, in den Jahren 1881 und 1883 ausgeführt, kurz veröffentlicht anfangs 1884 und ausführlich im Jahr 1886¹⁾, hatten, die eine 0,011182s, die andere 0,011183s g Silber/C.G.S. ergeben, also, unter Abstoßen der, bei einer absoluten Strommessung wohl immer ganz unsicheren Hunderttausendtel, den Mittelwert 0,011183. Die jetzige Untersuchung beschäftigt sich mit der Frage, ob diese Zahl einer Korrektur wegen der Anomalien bedarf, welche am Silber-voltameter seitdem durch Schuster und Crossley entdeckt und von anderen Forschern vielseitig behandelt worden sind.²⁾ Ohne auf diese interessante, aber wie es scheint noch immer nicht abgeschlossene Literatur hier weiter einzugehen als der Zweck es fordert, behandeln wir die Frage von ihrer praktischen Seite.

Motiviert ist die Nachprüfung, trotz dem Alter der genannten Messungen, hinreichend. Denn diese hatten ein dauerndes Interesse dadurch gewonnen, daß sie, zusammen mit dem gleichzeitig von Lord Rayleigh und Mrs. Sidgwick gefundenen Wert 0,011179, die Grundlage für die international vereinbarte Einheit der Stromstärke bildeten. Die elektrischen Konferenzen hatten die Forderung gestellt³⁾, daß die fest-

1) Sitzungsber. d. Würzburger phys.-med. Gesellsch. 9. Febr. 1884; Wied. Ann. 27. p. 1. 1886.

2) U. a. von Myers, Rodger u. Watson, Kahle, Richards u. Heimrod, Guthe, van Dijk, Bose u. Conrat, Duschak u. Hulett.

3) Conférence internationale pour la détermination des Unités électriques, I. Séance, Procès-verbal p. 156—157. 1882.

zusetzenden Einheiten auf $\frac{1}{1000}$ verbürgt seien. Das Vertrauen, daß die Zahl 1,118 mg Silber/Coul. dieser Forderung entspreche, schien sich dadurch zu rechtfertigen, daß die genannten beiderseitigen Resultate, nach vollkommen verschiedenen Methoden der elektromagnetischen Strommessung — das eine mit der Rayleighschen Stromwage auf die Schwere, und das unserige mit der Tangentenbussole auf das erdmagnetische Feld zurückgeführt — beide unter dem äußersten Aufwand von Vorsichtsmaßregeln gewonnen, so nahe gleich ausgefallen waren.

Schon unsere eigenen Messungen kontrollierten sich als zwei in jeder Hinsicht voneinander unabhängige Arbeiten gegenseitig. Die erdmagnetischen Feldstärken waren mit verschiedenen Instrumenten nach drei Methoden ermittelt, nach der Gauss'schen, sowie mit dem Bifilargalvanometer und dem Bifilarmagnetometer; die beiden letzteren Methoden keine Zeitbestimmungen, also insbesondere auch keine Kenntnis von Trägheitsmomenten beanspruchend.

Zur Strommessung dienten zwei, auch in der Konstruktion und infolgedessen in der Art ihrer Ausmessung verschiedene Tangentenbussolen, die eine mit einem abgedrehten Kupferreif, die andere mit einem, auf eine Glasplatte aufgezogenen Draht.

Für die Messung der zeitlichen Schwankungen des Erdmagnetismus waren neue Variometer hergestellt worden, die sich gegenseitig kontrollierten, ein Bifilarvariometer von kleiner Gestalt, so daß es im Beobachtungsraum aufgestellt werden durfte, und ein kleines Ablenkungsvariometer mit vier Stäben. Das letztere diente ferner, um die lokalen Variationen des Erdmagnetismus zu eliminieren. Diese hielten sich in dem Würzburger eisenfreien Observatorium, einschließlich der gegenseitigen Einflüsse der Instrumente, in den Zehntausendeln und wurden mit Fehlergrenzen ermittelt, die $\frac{1}{20000}$ niemals überschritten haben.¹⁾

1) Die Bemerkung, welche Hr. Erich Mayer, gelegentlich seiner Beschreibung eines Lokalvariometers, über das obige Vierstabvariometer macht (Ann. d. Phys. 25. p. 805. 1908), bezieht sich auf dessen Gebrauch bei Schwankungen um mehrere Prozente. Hier ist, wenn große Genauigkeit sich verlohnt, die Nullmethode seines Variometers selbstverständlich vorzuziehen.

Hervorzuheben ist, daß die Hauptfehlerquelle früherer Beobachtungen, nämlich der Eigenmagnetismus der Instrumente, von vornherein gering war, da die Mechanik damals schon über elektrolytisches Kupfer verfügte. Die Korrekturen ließen sich wegen ihrer Kleinheit fast beliebig genau ermitteln.

Für das Instrumentarium stand die aufblühende Werkstätte von E. Hartmann (später Hartmann & Braun) in Würzburg mit ihren vorzüglichen Arbeiten zur Verfügung.

Das gesagte soll zeigen, daß unsere Messungen mit dem Anspruch ausgeführt worden sind, alles zu leisten, was bei der elektromagnetischen Strombestimmung verlangt werden muß.¹⁾ Ich trage kein Bedenken, sie jeder anderen für ebenbürtig zu halten.

1) In den eben erschienenen Arbeiten des Nat. Phys. Laboratory äußern die Herren Smith, Mather u. Lowry (Phil. Trans. (A) 207. p. 581. 1908) die Ansicht, daß in the very early observations great precision was not claimed. Es wäre vielleicht vorzuziehen, wenn eine solche Äußerung deutlich gemacht würde. Man kann hier kaum umhin, sie auf die kurz vorausgehende Zusammenstellung zu beziehen. Soweit unsere Messung dort angeführt ist, müssen wir die Bemerkung bestimmt ablehnen.

Dagegen würde ich dankbar gewesen sein, wenn die obige Bemerkung da Platz gefunden hätte, wo in einer anderen Abhandlung die Herren Ayrton, Mather u. Smith (l. c. p. 465) eine Zahl von mir *aus einer früheren Periode* anführen. Diese Zahlen haben längst keine aktuelle Bedeutung mehr, und die genannte, im Jahre 1869 ausgeführte Bestimmung könnte jetzt höchstens noch dadurch eine Erwähnung verdienen, daß sie meines Wissens die erste am Silbervoltmeter ausgeführte ist. Meine Erwartung, daß dieses viel genauer arbeiten werde als die früher stets untersuchten Wasservoltmeter, bestätigte sich durchaus, indem die Einzelresultate relativ auf wenige Zehntausendtel stimmten. Dem absoluten Resultat habe ich jedoch, eines zu spät bemerkten magnetischen Lokaleinflusses wegen, einen entscheidenden Wert niemals beigelegt, sondern das Ergebnis nur kurz (und mit einem *ausdrücklich dieserhalb gemachten Vorbehalt*) mitgeteilt (Pogg. Ann. 149. p. 170. 1873), hauptsächlich zu dem Zweck, es mit den wasservoltmetrisch gewonnenen älteren Zahlen zu vergleichen, die auch wenig sicher standen. Als den zu jener Zeit wahrscheinlichsten Wert des el. Äquivalentes nahm ich dann das Mittel aus allen 1,128 mg Silber/Coul. an, also eine, wie sich bei den endgültigen Messungen zeigte, um fast 1 Proz. zu große Zahl. Nachdem ich die alte Bestimmung später selbst für unrichtig erklärt habe, konnte sie offenbar nicht beanspruchen, jetzt nach 40 Jahren noch zahlenmäßig ohne Kritik angeführt werden.

Die seit den 90er Jahren gemachten Bestimmungen hatten nun aber den schätzenswerten Vorzug, bei der chemischen Strommessung die früher nicht bekannten Anomalien berücksichtigen zu können. Ein Bedenken gegen die Zahl 1,118 ist glücklicherweise aus den neuen Messungen nicht erwachsen; denn u. a.¹⁾ leitet Hr. van Dijk aus seiner großen Arbeit 1,1180 ab, Hr. Guthe 1,1177 bzw. 1,1181; das National Physical Laboratory findet 1,11827, also zufällig genau unseren alten Wert.

Trotzdem ist natürlich zu wünschen, daß die älteren Messungen auch nach der Seite der damals unbekannten Fehlerquelle des Silbervoltameters, wenn nötig, richtig gestellt werden. Die Möglichkeit hierfür liegt bei uns vor, da die alten Voltmeter erhalten sind.

Der Name Voltmeter.

Diese, seit über einem halben Jahrhundert hergebrachte Benennung nach einer von beachtenswerter Seite geschehenen Anregung zu verlassen, scheint mir kein ausreichender Grund zu bestehen. Lügen Bedenken wegen einer Verwechselung mit der, viel später entstandenen, Bezeichnung eines Spannungsmessers als „Voltmeter“ vor, so meine ich, sollte dies besser dazu anregen, den letzteren Namen und seine Verwandten fallen zu lassen, die ohnehin ein wenig logisches Unikum bilden, wie auch von elektrotechnischen Autoritäten hervorgehoben worden ist.

Der Name Voltmeter stammt von Faraday. In seiner berühmten VII. Reihe der Experimental Researches in Electricity, Januar 1834, wo das Gesetz der festen elektrolytischen Aktion behandelt und u. a. die Bezeichnungen Ionen, Anode, Kathode usw. eingeführt werden, ist Kap. V, § 704ff. überschrieben: On a new Measurer of Volta-electricity. In § 739 wird gesagt: I have therefore named it a *Volta-Elektrometer*. Im alphabetischen Index aber gebraucht Faraday, unter Hin-

1) Van Dijk, Arch. Néerl. (2) 9. p. 526. 1904; Ann. d. Phys. 19. p. 288. 1906; E. Guthe, Ann. d. Phys. 20. p. 429. 1906. Die ausführliche Arbeit ist mir nicht zugänglich. F. E. Smith, T. Mather u. T. M. Lowry, Proc. Roy. Soc. (A) 80. p. 78. 1907; Phil. Trans. (A) 207. p. 545. 1908.

weis auf § 704, auch den Namen *Voltameter*; vielleicht wurde er hierzu dadurch veranlaßt, daß er in § 1180 die Bezeichnung Elektrometer auf die Coulombsche Drehwaage angewendet hatte. Ich meine, man läßt es, schon aus Pietät, bei der historischen Benennung.

Die Anodenflüssigkeit.

Als die Tatsache bekannt wurde, daß bei Abwesenheit von Sauerstoff die elektrolytisch ausgeschiedene Silbermenge sich ein wenig vergrößere, hegte man wohl, wenigstens hegte ich die Befürchtung, das in der Atmosphäre gebrauchte Voltameter habe zu *wenig* ergeben. Die obige Tatsache wurde in einer sorgfältigen, auf meinen Wunsch von Hrn. Myers ausgeführten Untersuchung in mehreren Formen bestätigt.

Später variierte Hr. Kahle die Versuchsbedingungen weiter nach mehreren Seiten und kam bekanntlich u. a. zu dem Resultate, daß der längere Gebrauch einer und derselben Silbernitratlösung, gegenüber einer frischen Lösung, ein ähnliches Anwachsen der ausgeschiedenen Silbermenge zur Folge hat, wie der Ausschluß von Sauerstoff. Hiernach mußte man also die entgegengesetzte Deutung für wahrscheinlich halten, daß nämlich die *Abwesenheit* des Sauerstoffs einen Fehler begünstige.

Nun war seit 1799 durch Ritter¹⁾ bekannt, daß an einer Silberanode eine Silbersauerstoff-Verbindung gebildet, also der Lösung Sauerstoff entzogen wird; demnach mußte der Gedanke entstehen, daß es dieser Defekt an Sauerstoff sei, welcher einen Fehler verschulde, der aber durch Sauerstoff-Ersatz aus der Umgebung verkleinert werden kann.

Ist es hiernach die Anodenflüssigkeit, welche abnorm geworden ist, so muß sie von der Kathode ferngehalten werden. Besonders die Herren Th. W. Richards und Heimrod haben in umfangreichen und interessanten, auf dieser Betrachtung beruhenden Studien²⁾ manches Licht auf die Frage geworfen.

1) Vgl. z. B. G. Wiedemann, *Elektrizitätslehre* 4. Aufl. 2. p. 509. 1894.

2) Th. W. Richards u. G. W. Heimrod, *Zeitschr. f. physik. Chem.* 41. p. 802. 1902.

Ich will aber nur von der praktischen Seite darauf eingehen.¹⁾ Nämlich die Verfasser glauben auf Grund ihrer Versuche die früheren Messungen wegen eines Einflusses der Anodenflüssigkeit korrigieren zu können. Hierüber mir ein Urteil zu bilden, liegt, soweit fremde Arbeiten in Frage kommen, keine Veranlassung vor; die unserigen anlangend aber konnte diese Korrektur schon deswegen nicht zutreffen, weil die Verfasser nicht bemerkt haben, daß wir mit Voltametern anderer Form arbeiteten, als der ihren Annahmen zugrunde gelegten ursprünglichen (Poggendorffschen) Anordnung. Unsere, in der Abhandlung l. c. p. 17 und 18 beschriebenen, freilich nur durch kleine Figurenskizzen erläuterten Voltameter waren die folgenden.

Bei der Hälfte der Messungen bestand die Kathode aus einem vertikalen Blech von etwa 10 qcm wirksamer Oberfläche, welches, um etwa abfallende Körnchen nicht zu verlieren, unten von einem halbzyllindrischen kleinen Glasbecher umgeben war, der an seinem Stiel mit herausgehoben wurde. Die Anode stand entweder, außerhalb dieses Schutzbecherchens, in demselben Gefäß gegenüber (Fig. 1, $\frac{2}{3}$ nat. Gr.), oder befand sich in einem zweiten, durch einen Heber mit dem ersteren verbundenen Gefäß. Bei diesem „Heber-voltameter“ ist das Herandringen der Anodenflüssigkeit an die Kathode von vornherein ausgeschlossen. Aber auch in der einfachen Becherform kann die Mitwirkung jener Flüssigkeit kaum in Betracht gekommen sein.²⁾ Denn diese

Fig. 1.

1) Kürzlich veröffentlichte Studien der Herren Duschak u. Hulett (Amer. Electrochem. Soc. p. 257. 1907) scheinen wiederum neue Seiten elektrolytischer Silberniederschläge aufzudecken, u. a. einen, freilich sich in den Hunderttausendteilen haltenden Einfluß gelöster Gase, der den Niederschlag *im Vakuum leichter* erscheinen läßt. Die Verfasser äußern wiederholt die Ansicht, daß die vorliegenden Fragen noch keineswegs geklärt seien.

2) Schon Hr. van Dijk hat diese Umstände beleuchtet; Ann. d. Phys. 19. p. 269 u. 271. 1906.

sinkt ihres größeren spezifischen Gewichtes wegen längs der Anode ab; die oberen Flächenteile der Kathode können also, da die Diffusion innerhalb der niemals eine Stunde erreichenden Versuchsdauer unerheblich war, nur von verschwindenden Mengen der Anodenflüssigkeit erreicht worden sein. Unten liegen, im Vergleich mit der gewöhnlichen Tiegelform, die Verhältnisse insofern günstig, als der etwa $1\frac{1}{2}$ cm hohe Rand des Schutzbecherchens erstens das Herandrängen der abgesunkenen Lösung an die Kathode erschwert und zweitens die Stromdichte unten verkleinert.

Zur anderen Hälfte unserer Messungen diente allerdings ein Tiegelvoltameter, welches wohl unter nicht so günstigen Bedingungen arbeitete, wie die genannten Formen; immerhin war auch hier ein wirksamer Schutz gegen die Anodenflüssigkeit gegeben. Denn unter die Silberanode war, um herab-

Fig. 2.

fallenden Anodenstaub aufzufangen, ein fingerhutförmiges Glasbecherchen eingehängt (Fig. 2 nat. Gr., der Fingerhut hat natürlich drei Stiele), welches erstens einen Teil der Anodenflüssigkeit aufgenommen haben muß und welches zweitens bewirkte, daß die Stromlinien vorzugsweise im oberen Teile

des Tiegels verliefen und also das Silber zum größeren Teile aus einer merklich einwandfreien Lösung abschieden. — Die Niederschläge betrugen durchschnittlich etwa 1 g.

Die von den Herren Richards und Heimrod vorgenommene Korrektur ist also — die Richtigkeit ihrer sonstigen Annahmen vorausgesetzt — von vornherein als viel zu groß zu schätzen.

Schon aus unseren alten Beobachtungen selbst hätte man dies schließen können. Es sind dort (l. c. p. 55 u. 58) vier Messungen am Tiegel- und Becherglasvoltameter und zwei am Tiegel- und Hebevoltameter in Serienschaltung mitgeteilt. Gemittelt zeigt der Tiegel bei den vier ersteren 0,016 Proz.

Silber mehr, bei den letzteren zweien 0,020 Proz. weniger. Die systematischen Abweichungen sind also jedenfalls nicht groß. Um scharfe Schlüsse zu ziehen, reicht die Genauigkeit der Wägungen nicht aus, die unabhängig voneinander mit verschiedenen Wagen und Gewichtssätzen ausgeführt wurden; selbstverständlich mit den nötigen Korrekturen, aber, in Anbetracht der Fehlergrenzen bei den übrigen Teilen der Messungen, doch nur etwa mit dem Anspruch, daß in der Einzelwägung die Zehntel Milligramm sicher standen.

Instrumente.

Die neuen Beobachtungen bezwecken also, insbesondere die in den Tiegelvoltametern unter den früheren Verhältnissen entstehenden Niederschlagsmengen auf solche zurückzuführen, die bezüglich der Anodenflüssigkeit von vornherein einwandfrei sind. Das alte Tiegelvoltameter (a) wurde aus dem von Hrn. W. Wien freundlichst zur Verfügung gestellten, in Würzburg aufbewahrten Originaltiegel und nach dem noch vorhandenen Fingerhut-Schutzgläschen wieder hergestellt. Außerdem wurde eine Kopie (b) davon angefertigt.

Zum Vergleiche hiermit dienten erstens einige Voltameter (A, B und C; Fig. 3, $\frac{2}{3}$ nat. Gr.) von gleicher Gestalt aber *größeren Abmessungen* als das alte. Der Schutzbecher ($2r = 28$; $h = 20$ mm im Lichten) etwa 12 ccm fassend, hält erstens die Anodenflüssigkeit lange zurück und bewirkt ferner durch seine Ausdehnung, daß die unteren Teile der Tiegelkathode sehr wenig Strom bekommen. In der Tat war der Niederschlag bis zur Höhe 5 mm auf weniger als $\frac{1}{100}$ des Ganzen zu schätzen und auf dem Tiegelboden so gut wie Null. Man darf von vornherein erwarten, daß in diesen Tiegeln Niederschläge von 1 g Silber, wie sie hier, etwa in einer Stunde, entstehen, nicht merklich durch Anodenprodukte gefälscht sein können. Diese Annahme soll aber geprüft werden.

Fig. 8.

Zu dem Zweck wurden die Anordnungen variiert. Erstens wurden Tiegel mit dem beschriebenen und solche mit kleinerem Schutzbecher ($2r = 20$; $h = 20$ mm) hintereinander geschaltet. Genügte der größere nicht, so mußte der andere mit einem weniger als halb so großen Flüssigkeitsvolumen noch weniger genügen und es mußten sich Unterschiede zeigen.

Fig. 4.

Ferner wurde auch ein Tiegel (*D*) von der, bei chemischen Analysen gebräuchlichen, von Richards und teilweise von van Dijk im Voltameter angewandten „hohen Form“ zugeschaltet; der Schutzbecher ($2r = 20$; $h = 20$ mm) reichte bis fast an den Boden (Fig. 4, $\frac{2}{3}$ nat. Gr.). Bis zu 10 mm Höhe setzte sich sehr wenig Silber an.

Diese Tiegel wiegen etwa 30 g. — Mit freigelassenem Rande von 6—7 mm faßten die Tiegel *A*, *B*, *C* 55 ccm, *D* 50, *a* und *b* 18 ccm.

Bei einigen Versuchen wurde einer der großen Tiegel als Kathode eines *Hebervoltameters* (*H*) benutzt.

Endlich kam einmal ein, der alten Anordnung mit Kathodenblech im Fußbecherchen und Anode im selben Gefäß kongruentes einfaches *Becherglasvoltameter* (*G*) mit etwa 100 ccm Lösung (s. Fig. 1) zur Vergleichung.

Eine weitere Prüfung der Annahme ist durch den Vergleich der alten kleinen Tiegel selbst (Fig. 2, p. 586) mit den größeren gegeben. Denn die kleinen sind so viel unvollkommener geschützt, daß in ihnen Fehler, die den großen anhaften, stark vergrößert auftreten mußten. Werden nun keine oder nur kleine Unterschiede gefunden, so darf man eine einwurfsfreie Beschaffenheit der großen Tiegel annehmen.

Es war beabsichtigt, wenn nötig, *mehrere* große Tiegel *nebeneinander* geschaltet mit *einzelnen* zu vergleichen, indessen genügen, wie man sehen wird, die Ergebnisse der beschriebenen Prüfungen vollständig.

Die ganzen Voltmeter. Zum bequemen und genauen Gebrauch diene die folgende, bei Hartmann & Braun in Frankfurt ausgeführte Anordnung. Auf einer Ebonitfußplatte, die zugleich den Anodenhalter trägt, ist eine Kupferplatte befestigt. Von dieser wird der Strom *ohne Klemmung* dem Tiegel mittels dreier abgerundeter und platinierter (oder versilberter oder vernickelter) radialer, nach außen etwas ansteigender

Fig. 5.

Rippen zugeführt, auf denen der Tiegel steht. Diese Verbindung durch drei belastete Berührungsstellen ist, weil der Tiegelboden eine reine Platinfläche darstellt, merklich widerstandsfrei.

Auf dem in gewöhnlicher Weise verstellbaren Stiel der Anode sitzt, ebenfalls verschiebbar, eine Glocke aus hochpoliertem, also leicht sauber zu erhaltendem Kupferblech,

welche als Schutz gegen Staub und Licht über den Tiegel gesenkt werden kann.

Als Anode diente in den großen Tiegeln ein, ursprünglich 24 g wiegender Silberklotz mit eingeschraubtem Platindraht, über den eine Glaskapillare geschoben war; in den kleinen Tiegeln wie früher ein $4\frac{1}{2}$ mm dicker Silberstab.

Nach vollzogener Elektrolyse lüftet man die Glocke, nimmt zunächst mit einer Pipette (Fig. 6, $\frac{1}{4}$ nat. Gr.) langsam soviel von der äußeren klaren Lösung weg, daß die Oberfläche des Schutzbechers frei geworden ist, hebt jetzt die Anode und schließlich, an einem seiner drei Stiele, den Schutzbecher heraus. Man befreit hierdurch zugleich die gebrauchte Lösung von einem großen Teile der degenerierten Anodenflüssigkeit. Zu den weiteren Entleerungen dient dieselbe Pipette.

Fig. 6.

Vor dem Wiedergebrauch wird die Anode scharf abgebürstet und gewässert.

Die beschriebenen Einrichtungen am Voltameter empfehlen sich meines Erachtens durch die folgenden Vorzüge.

Die drei Radien sind wohl die bequemste und sauberste, für eine beliebige Tiegel- oder Schalenform passende, Unterlage; alles Klemmen ist überflüssig. — Die Schutzglocke gegen Licht und Staub läßt sich leicht und sicher verstellen. — Der Einsatzbecher erlaubt, ohne poröse Hüllen um die Anode zu arbeiten, die, mögen sie aus Papierfiltern oder aus Thon bestehen, im Kontakt mit einer der empfindlichsten Lösungen niemals angenehm sind und manche Beobachter zu Bedenken veranlaßt haben. Auch wenn man, wegen der unleugbaren Annehmlichkeit den Anodenschlamm festzuhalten, vorzieht, die Anode mit Papier oder nach van Dijk mit einem Goochfilter zu umgeben, behält der Einsatzbecher außer dem Schutz der Kathode gegen die Anodenflüssigkeit den, äußerlich nicht unerheblichen Vorteil, daß man nach der Elektrolyse einen großen Teil der degenerierten Lösung von der übrigen abhebt, welche letztere somit länger gebrauchsfähig bleibt.

Solche ökonomische Rücksichten kommen doch auch in

Betracht, denn das Silbervoltameter wird ja nicht nur zu grundlegenden Arbeiten und in großen Instituten gebraucht, wo die Kosten großer Silbernitratmengen bzw. die Mühe ihrer Reinigung wenig ins Gewicht fallen; sondern das Instrument dient recht häufig als Elektrizitätszähler bei physikalisch-chemischen Untersuchungen, bei denen man gegen Fehler von mehreren Zehntausendteilen gesichert sein möchte. Die Versuchsdauer ist oft beträchtlich, so daß man gut tut, den Anodeneinwirkungen zu mißtrauen. Andererseits bleiben die Stromstärken zumeist in den Zehnteln Am.; sonst würde freilich bei der in die Figur aufgenommenen Tiegelform als ein Nachteil anzusehen sein, daß die Kathodenfläche nicht ausgenutzt wird. Die gesamte benetzte Fläche des in Figg. 3 und 5, p. 587 und 589 gezeichneten Tiegels beträgt etwa 65 qcm, aber wegen der Stromverteilung um den großen Schutzbecher herum kommt nicht viel mehr als die Hälfte hiervon zu erheblicher Mitwirkung. Übrigens kann man die Ausnutzung der Kathodenfläche sowohl durch eine Schalenform steigern, wo der Strom den Schutzbecher leichter umgeht, wie auch umgekehrt durch die gebräuchliche hohe Form des Analysentiegels (Fig. 4, p. 588), wo ein größerer Teil der Kathode oberhalb des Bechers liegt. Solche Formen werden ohnehin meist zur Verfügung stehen.

Größer als mit 50 ccm Inhalt wird man für gewöhnliche Zwecke den Tiegel nicht gern wählen, einerseits wegen des Aufwandes an Platin und an Silberlösung, andererseits wegen der Wage. Eine solche Größe wird aber auch weitaus am häufigsten genügen.¹⁾

Die *Anode* ist in Fig. 3 und 5 so abgebildet, wie ich sie ($2r = 13$ mm etwa) benutzt habe. Zu dem breiten Schutzbecher wird man besser reichlich 20 mm Durchmesser wählen.

Daß die über den Platinstiel geschobene isolierende *Kapillare* notwendig gewesen sei, soll nicht behauptet werden, denn zur

1) In der Arbeit des National Physical Laboratory werden meist Schalen von mindestens 200 qcm Elektrodenfläche mit einem Inhalt von 250 ccm gebraucht. Es wird aber auch nachgewiesen, daß hiermit Ströme bis zu 8 Am. gemessen werden können; bis 1 Am. reichen also die oben angenommenen Größen jedenfalls aus.

Elektrolyse an dem Platinstiel hätte das Spannungsgefälle bei meinen Strömen wohl nicht genügt; bei starken Strömen ist die Isolierung anzuraten. — Jedenfalls schützt die Kapillare die Einschraubstelle des Stieles in den Silberklotz gegen Korrosion.

Versuche.

Die Niederschläge wurden auf blankem, mit Salpetersäure, Alkohol und Wasser behandelten, dann geglühten Platin gebildet. Die Lösungen waren durch Hartfilter gegangen. In dem von der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt bezogenen Anodensilber und kristallisierten Nitrat waren, nach freundlicher Prüfung durch die Kollegen Zincke und Schenck, keine fremden Metalle nachzuweisen. — Das Wasser, im Ballon von Kahlbaum bezogen, war, trotz dem weiten Transport, vorzüglich rein.

Wägung. Für jede Kathode bestand eine Platintara; die Silbermengen wurden durch ein gemeinschaftliches Gegengewicht und einen *Milligramm*-Reiter äquilibriert, der also unmittelbar die Gewichts*differenzen* ergab. Die, unter steter Bestimmung des Nullpunktes und des Balkenverhältnisses, an einer vortrefflichen Sartoriusschen Wage ausgeführten Wägungen waren an sich auf etwa $\pm \frac{1}{40}$ mg zuverlässig, die Gewichte der blanken oder mit Silber beschlagenen Kathoden, selbst innerhalb einer Woche, merklich konstant, auch einem tagelangen Aufenthalt im evakuierten Exsikkator neben Schwefelsäure gegenüber unempfindlich.

Ausgewaschen wurde nach den für das Deutsche Reich bestehenden Vorschriften, u. a. einmal 10 min lang bei 70—90°. Die letzten Waschwasser wurden mit Jodwasserstoff oder durch ihr Leitvermögen als silberfrei geprüft. Die aus jedem Tiegel stammenden Flüssigkeiten werden natürlich für sich gesammelt.

Man erwärmte dann die Kathoden mit loser Bedeckung etwa 25 min lang auf 240—250° in einem Trockenkasten, der gegen den Eintritt von Flammengasen geschützt war, weil sich der Verdacht gebildet hatte, daß solche in längerer Zeit das Gewicht ein wenig wachsen ließen.

Ungeachtet der Vorsichtsmaßregeln kommen zuweilen zwischen zwei gleichen Voltametern Differenzen bis über ein

Zehntel Milligramm vor, die jedenfalls, trotz aller auf das Aushebern und Auswaschen verwendeten Aufmerksamkeit, von diesen, wegen abgelöster Silberkörnchen¹⁾ oft erschwerten Manipulationen verschuldet sind.

Resultate.

Die Lösungen waren 20 proz.; zum zweiten und vierten Versuch dienten schon einmal gebrauchte Lösungen, natürlich ohne die abgeheberte Anodenflüssigkeit. Die Stromstärke betrug etwa $\frac{1}{4}$, bei dem vierten Versuch $\frac{1}{8}$ Am.

Meist wurden vier Voltmeter gleichzeitig eingeschaltet, sorgfältig gegeneinander isoliert. Im folgenden werden das Mittel aus allen Niederschlagsgewichten und die Differenzen der einzelnen Voltmeter (vgl. p. 585 bis 588) gegen dieses Mittel gegeben:

Niederschlag Mittel	Große Tiegel		Kleine Tiegel	
	A	C (kl. Schutzbecher)	a	b
1034,70 mg	-0,03	+0,01	-0,09 *	+0,11 * mg
1061,57 „	(-0,02)**	-0,03	+0,03	+0,03 „

* Bemerkung zu a und b: Einige Körnchen aus dem Waschwasser, zusammen 0,07 mg, sind hier, dem Protokoll entsprechend, zu b gerechnet worden. Vermutlich gehörten sie zu a; in diesem Falle werden die beiden Differenzen = -0,02 und +0,04.

** A war zunächst um etwa 0,4 mg leichter als die anderen. Dann fanden sich in der abgeheberten Lösung einige Körnchen, die für sich gewogen und A zugerechnet wurden.

	Große Tiegel			Kleine Tiegel	
	A	B	C (kl. Becher)	a	b
1067,36 mg	-0,02	-0,01	(-0,21) *	+0,06	+0,03 mg

* C hatte Verluste beim Auswaschen, die jedenfalls nicht vollständig eingebracht worden sind. Die Zahl hat im arithmetischen Mittel das Gewicht $\frac{1}{4}$ erhalten. — Tiegel a war auch lufttrocken gewogen worden und hatte dasselbe Gewicht gegeben.

1) Die Herren Duschak und Hulett (l. c. p. 261) rauhen die Platinflächen chemisch und mechanisch ein wenig. Vielleicht ist dies ein gutes Schutzmittel gegen die lästigen, mit Vorliebe schwimmenden Ablösungen.

Niederschlag	Große Tiegel		Kl. Tiegel	Hebervoltameter
Mittel	C (kl. Becher)	D, hohe Form	a	A
1259,76 mg	-0,04	-0,02	-0,05	+0,11 mg
	Tiegel C (kl. Becher)	Hebervoltameter	Becherglasvoltameter	
1102,75 mg	-0,06	+0,09	-0,03 mg	

Im Mittel ergeben sich hieraus in Bruchteilen der Gesamtniederschläge die folgenden Überschüsse in den einzelnen Voltameterformen über den jeweiligen Mittelwert:

Große Tiegel; da ein systematischer Unterschied zwischen ihnen nicht zu erkennen ist, alle zusammen. Neun Versuche. . .		-0,0 ₄ 2
Kleine Tiegel; sieben Versuche		+0,0 ₄ 2
Hebervoltameter, zwei Versuche		+0,0 ₄ 8
Einfaches Becherglas, ein Versuch		-0,0 ₄ 3

Unerwartet und jedenfalls ohne Zusammenhang mit Anodenprodukten, zeigt das Hebervoltameter die *größte positive Differenz*. Der Umstand, daß diese Form weniger gegen Licht geschützt war, könnte zu der Hypothese verleiten, daß hierin die Ursache liege. Die Elektrolyse ging bei Tageslicht vor sich, welches übrigens am Orte der Voltameter stark gedämpft war. Gegen die Annahme spricht, daß das einfache Becherglas, dem Lichte in ähnlichem Maße ausgesetzt, den Überschuß nicht zeigt.

Keine von allen Zahlen erreicht ein Hundertel Prozent. Alle größeren Tiegel verhalten sich, unabhängig von ihren Modifikationen, merklich gleich. Die kleinen geben gegen sie im Durchschnitt ein kleines Plus, welches also von der Anodenflüssigkeit herrühren mag. Es beträgt $0,0_42 - (-0,0_42) = +0,0_44$, das ist $\frac{1}{250}$ Proz.

Wollte man nun auf dieser Grundlage die alten Messungen von W. und F. Kohlrausch korrigieren, so wäre der Prozentsatz erstens deswegen herabzusetzen, weil die Elektrolyse damals durchschnittlich nicht so lange fortgesetzt wurde wie jetzt, und weil ein Einfluß von Anodenprodukten naturgemäß beschleunigt steigen muß.¹⁾ Im Schlußresultat wäre er dann

1) Vgl. hierüber die Bemerkung von van Dijk, Ann. d. Phys. 21. p. 845. 1906.

noch etwa zu halbieren, weil das alte Resultat nur zur Hälfte auf dem Tiegelvoltameter beruht; man kommt hierdurch auf höchstens $\frac{1}{500}$ Proz. — die Herren Richards und Heimrod schätzten die Korrektion 25mal größer —, kurz, *es bleibt von seiten eines Einflusses von Anodenprodukten an dem alten Resultat 1,1183 nichts merkliches zu korrigieren.*

Zu danken habe ich dem Kuratorium der Jagor-Stiftung für die Bewilligung der, besonders von Platingeräten, Wagen und Gewichten geforderten erheblichen Mittel; der Kaiserlichen Normal-Eichungskommission für die entgegenkommende Prüfung der Gewichte; dann in Marburg Hrn. Richarz für die freundliche Einräumung eines Laboratoriums im Physikalischen Institut und Hrn. O. Richter für bereitwillige Unterstützung, besonders bei den Wägungen.

Ich habe diesen Aufsatz zurückgehalten, bis die von den Herren Smith, Mather und Lowry im National Physical Laboratory ausgeführten Messungen, welche der Royal Society im Juli 1907 vorgelegt und dann im Dezemberheft der Proceedings skizziert worden sind, jetzt ausführlich¹⁾ vorliegen — eine im großen Stil ausgeführte Arbeit, sowohl im elektrodynamischen mit Hrn. Ayrton bearbeiteten²⁾, wie im chemischen Teil. Uns interessiert hier der letztere, welcher eine ausgedehnte kritische Untersuchung solcher Silbervoltameter bringt, die mit großen Lösungsmengen arbeiten.

Die Untersuchungen über den Einfluß der Anodenflüssigkeit haben erfreulich negative Resultate gegeben. Da die Voltameter den von Lord Rayleigh gebrauchten entsprechen und mit Stromstärken von $\frac{1}{2}$ bis 8 Am. geprüft wurden, so wird man ohne weiteres schließen dürfen, daß auch das Rayleighsche Resultat 1,11794 von seiten der Anodenflüssigkeit keinem Einwand unterliegt.

1) F. E. Smith, T. Mather u. T. M. Lowry, Phil. Trans. (A) 207. p. 545. 1908.

2) W. E. Ayrton, T. Mather u. F. E. Smith, Phil. Trans. (A) 207. p. 463. 1908. — Beide Abhandlungen auch in Vol. IV der Collected Researches des Nat. Phys. Labor. 1908.

Direkte Schlüsse auf das unserige lassen sich nicht ziehen, da die Verfasser ähnliche Voltameterformen wie die unserigen nicht gebraucht haben. Auch waren ihre Lösungsmengen vielfach größer. Da andererseits aber auch die Niederschlagsmengen vielfach größer waren, so bildet das Ausbleiben von Störungen immerhin eine willkommene Stütze für den in diesem Aufsätze gezogenen Schluß.

Wertvoll erscheint auch das Ergebnis (p. 573), daß, unter Innehaltung angemessener Stromdichten, Lösungen zwischen $1\frac{1}{2}$ und 50 Proz. keinen sicheren Unterschied erkennen ließen. Die daran angeschlossene Bemerkung, daß es nicht genügt, die Konzentration der Lösung festzusetzen, ohne die Lösungsmenge, die Kathodenfläche und die Stromstärke zu bestimmen, ist selbstverständlich richtig; die Bestimmungen für das Deutsche Reich z. B. enthalten solche Festsetzungen.

Marburg, im Juni 1908.

(Eingegangen 13. Juni 1908.)