

IV. *Eine Metallcontactpotentialdifferenz; von F. Paschen.*

Es gibt bekanntlich bisher keine Methode, um die Edlund'sche Hypothese über die electromotorische Kraft an der Berührungsstelle von Leitern erster Classe zu prüfen. Ein einfacher Weg wäre der, zwei der in einer früheren Mittheilung¹⁾ von mir beschriebenen Strahlelectroden mit verschiedenen geschmolzenen Metallen zu füllen, über einem geeigneten (geschmolzenen) Electrolyten fließen zu lassen und ihre Spannungsdifferenz zu bestimmen. Wenn sich herausstellt, was sehr wahrscheinlich, dass der Strahl dieser Metalle dieselben Eigenschaften hat, wie der des Quecksilbers, nämlich dass er an seiner Eintrittsstelle in den Electrolyten keine Potentialdifferenz aufweist, so ist die so bestimmte Spannungsdifferenz diejenige zwischen den geschmolzenen Metallen. Auch aus anderen Gründen wäre ein solcher Versuch wünschenswerth. Indess bietet seine Ausführung grosse Schwierigkeiten.

Glücklicherweise besitzen wir in den Amalgamen Metallcompositionen, welche zu derartigen Versuchen geeignet sind, und besonders zeichnet sich das Zinkamalgam dadurch aus, dass es sich bereits bei sehr geringem Gehalt an Zink, bei welchem es noch leichtflüssig genug ist, electromotorisch fast wie reines Zink verhält. Ich habe es zunächst vorgezogen, dieses Amalgam zu einem Versuche der beschriebenen Art zu verwenden.

Schon hier stellten sich erhebliche experimentelle Schwierigkeiten heraus. Der Strahl von noch so wenig zinkhaltigem Amalgam ist nicht von der Ruhe des Quecksilberstrahles zu erhalten. Sein Tropfenauflösungspunkt zuckt auf und nieder. Die Ausflussöffnung verstopft sich bald. Hauptsächlich erschwert die Beobachtung eine andere Eigenthümlichkeit des

1) F. Paschen, Wied. Ann. 41. p. 62. 1890. (Hierauf bezieht sich stets l. c.)

Amalgamstrahles, welche wir weiter unten kennen lernen werden (p. 204). Je mehr Zink das Amalgam hält, um so lästiger treten diese Störungen hervor. Sehr geringhaltige Amalgame sind andererseits aus dem Grunde nicht beweisend, weil sich ihr electromotorisches Verhalten äusserst schnell ändert, und zwar in einer Weise, wie ich es in der einschlägigen Literatur nicht bemerkt finde. Ich sah mich genöthigt, dieses Verhalten erst genauer zu studiren.

Bezüglich des benutzten Capillarelectrometers und der übrigen Anordnungen verweise ich auf meine früheren Angaben.¹⁾

Electromotorisches Verhalten des Zinkamalgams.

Die Herstellung desselben geschah auf electrolytischem Wege. Das dazu benutzte Quecksilber war durch wochenlanges Stehen in verdünnter Salpetersäure und oftmaliges Umschütteln mit derselben gereinigt. Dann erhielt es unter Zinksulfat durch den electrolytischen Strom, dem als Anode eine (nicht amalgamirte) Zinkstange diente, seinen Zinkgehalt. Eine zweite Zinkstange (diese amalgamirt) tauchte in die gleiche Flüssigkeit eines zweiten Napfes, welche mit der des ersten (soll immer Amalgamations-Napf A. N. genannt werden) heberförmig communicirte. Die electromotorische Kraft zwischen diesem letzten Zink und dem Amalgam, welche nach Ausschaltung des electrolytischen Stromes und gehörigem Umrühren des Amalgams gemessen wurde, gab einen Anhalt über die fortschreitende Amalgamation.

Ich trieb dieselbe bei dem ersten Versuche nur soweit, dass die e. K. (electromotorische Kraft) $\text{Am} | \text{ZnSO}_4 | \text{Zn}$ etwa 0,1 Dan. betrug, während diejenige $\text{Hg} | \text{ZnSO}_4 | \text{Zn}$ 1,17 Dan. ist. Nach Hrn. St. Lindeck²⁾ würde das Amalgam dann etwa 0,001 Proc. Zink halten müssen und keine grossen electromotorischen Veränderungen mehr aufweisen dürfen. Allein, als es durch die Strahlelectrode gelaufen war, zeigte es sich electromotorisch wieder ganz nach der Seite des Quecksilbers hin verschoben. Die e. K. $\text{Am} | \text{ZnSO}_4 | \text{Zn}$ be-

1) F. Paschen, l. c. p. 45 u. Wied. Ann. **39**. p. 45. 1890.

2) St. Lindeck, Wied. Ann. **35**. p. 323. 1888.

trug bereits wieder 1,0 Dan. Aber schon weniger gewaltsame Prozesse verändern das electromotorische Verhalten des Am (Amalgam). Ein einfaches Herausnehmen aus dem Napf, Trocknen und wieder Einbringen genügt, um das Am. wieder nach der Hg-Seite zu verschieben, und zwar ist dies noch für grössere Zinkgehalte sicher nachweisbar. Da Hr. Lindeck sein Amalgam ausserdem noch im Exsiccator trocknet und die nachher erhaltenen Werthe erst angibt, so werden wir diese eben als solche betrachten müssen, welche abhängen von allen mit dem Am. vorgenommenen Manipulationen. Lindeck spricht wohl von Veränderungen, geht ihnen indess, wie es scheint, aus dem Wege. Gerade ihre Verfolgung ist interessant.

Die Arbeit von Hockin und Taylor¹⁾ ist mir nur aus den Beiblättern bekannt. Das Original ist auf der hiesigen Bibliothek nicht vorhanden. Auch diese Herren arbeiten mit Verdünnung eines Am. von bestimmtem Zinkgehalte und können daher die merkwürdigen Veränderungen desselben sofort nach der electrolytischen Beimischung des Zinks nicht beobachtet haben.

So mag denn die auszugsweise Mittheilung eines längeren Versuches gerechtfertigt sein, der diese Veränderungen beleuchtet.

Die zu demselben benutzten Substanzen waren chemisch rein. Das Quecksilber wurde nach der Behandlung mit Salpetersäure noch mit concentrirter Schwefelsäure eine Stunde gekocht, dann wieder zwei Stunden unter Salpetersäure gethan und schliesslich dreimal mit destillirtem Wasser gespült, mit Fliesspapier getrocknet und durch ein Fliesspapierfilter in die Zinksulfatlösung hineinfltrirt. Das Quecksilber zeigte electromotorisch keinen Unterschied gegen dasjenige, welches nur längere Zeit in Salpetersäure gestanden und mir zu allen meinen früheren Arbeiten gedient hatte. Nach Lindeck wird es ferner durch zweimalige Destillation im Vacuum nicht reiner. Das Zinksulfat und die Zinkstangen verdanke ich der Liebenswürdigkeit des Hrn. Prof. A. Meyer hier selbst, welcher sie mir auf Grund von Analysen als rein

1) Hockin u. Taylor, J. Tel. Engin. 8. p. 281. 1879. Beibl. 3. p. 751. 1879.

empfehl. Die Neutralisation des Zinksulfats geschah diesmal durch häufiges Schütteln mit etwas Zinkoxyd. (Von Bariumcarbonat geht immer beim Kochen eine Spur in Lösung¹⁾, die erst allmählich wieder ausfällt.) Die chemisch reinen Zinkstangen zeigten übrigens electromotorisch keinen nennenswerthen Unterschied gegen das sonst von mir benutzte Zink. Die amalgamirten Stangen beider Sorten waren vollkommen gleich. Es bot mir aber das reine Zn den Vortheil, den Zinkgehalt des Am. aus der Gewichtsabnahme der anodischen reinen (nicht amalgamirten Zinkstange berechnen zu können.

Der constante Strom zweier Daniells (meiner Aichungsdaniells) bewirkte die Electrolyse. Ich schloss denselben nach einer Uhr, welche fünftel Secunden abzulesen gestattete, eine bestimmte Zeit lang, hob nach seiner Oeffnung die anodische Zinkstange aus dem A.-N. heraus (in welchem sie sich zur Vermeidung von Concentrationskräften befand), rührte das Amalgam 15 Secunden lang gehörig mit einem Glasstabe und bestimmte (häufig unter fortgesetztem Rühren) die Kraft der Zelle $\text{Am} \mid \text{A.-N.} \parallel \text{2ter Napf} \mid \text{Zn}$ am sofort und nach einigem Warten. Zwischen der Oeffnung des electrolytischen Stromes und der Beendigung der ersten Einstellung an dem Capillarelektrometer vergingen ca. 30 Secunden (wenn mehr, wird es bemerkt). Wo es nicht anders angegeben, erlitt das Am. ausser dem zur Vertheilung nöthigen Umrühren keine mechanischen Processe. Zu einer weiteren Amalgamirung wurde die anodische Zinkstange dann wieder ebenso weit in die Flüssigkeit des A.-N. getaucht, wie vorher. Sie war vor Beginn des Versuches gewogen und wurde es nach mehreren Electrolysen zum zweiten und nach beendetem Versuch zum dritten male. Unter Voraussetzung gleich bleibender Intensität des Stromes (die indessen wegen der Aenderung der e. K. der electrolytischen Zelle nicht streng erfüllt ist; im übrigen blieb der geschlossene Strom zwischen zwei Wägungen ungeändert) konnte ich so den nach jeder Electrolyse vorhandenen Zinkgehalt des Am. berechnen. Das Quecksilber vor und das Am. nach dem Ver-

1) Die Kraft $\text{Hg} \mid \text{L}$ ist in solcher Lösung etwas kleiner, als in der mit Zinkoxyd behandelten. Ebenso diejenige $\text{Hg} \mid \text{L} \mid \text{Zn}$, wie man aus den Versuchen ersehen kann.

suche wurden gleichfalls gewogen. Das Wissenswerthe dieses Versuches, der fünf Tage dauerte, mag folgende Tabelle illustriren. In derselben, wie in allen folgenden, sind alle Zahlen (auch die anderer Beobachter) in Einheiten meines Aichungsdaniell ausgedrückt, wenn eine andere Einheit nicht besonders angegeben. Der zu jedem Versuche bestimmte Voltwerth ¹⁾ des Daniell findet sich stets vorn bemerkt.

Die Kraft $\text{Zn} \left| \begin{array}{c} \text{ZnSO}_4 \\ \text{Sp. Gew. 1,288} \end{array} \right| \text{Hg}$ fand ich in Volt für die chemisch reinen Zinkstangen:

Probe III Zn. amalg. sofort nach dem Einsetzen	1,2422 Volt
nach Rühren des Hg	1,2316 "
nach 12 Stunden Stehen	1,2613 ²⁾ "
dann nach Rühren des Hg	1,2466 "
Probe I dicke Stange, nicht amalg. sofort nach der Zusammenstellung	1,2387 "
Probe II wie Probe III aber nicht amalg. sofort (dient im Versuch als Anode.)	1,2448 "

Die Amalgamirung von 705,8 g Hg.

1 Dan. = 1,071 Volt. Spec. Gew. der Lösung von ZnSO_4
im Beginn des Versuches 1,288 $t = 17,1^\circ$,
am Ende (nach fünftägigem Stehen an der Luft) 1,306 $t = 16,0^\circ$.

Dauer ³⁾ d. Stromschl. in Sec.	auf 100 g Hg g Zn	Am $\left \text{ZnSO}_4 \right \text{Zn am. in Dan.}$			
		← sofort unter Rühren	nimmt in	zu bis	nach Hockin und Taylor
0	0	1,1759			
2 (2)	0,0,437	1,0941	3'	1,1445	1,101
		1,0715	3 ⁴⁾	1,1062	
		1,0766	60' R	1,1363	
		1,0876	61	1,1392	

1) Durch Vergleichung mit Clarkelementen gewonnen. Eine solche, wie auch eine eingehende Aichung des Capillarelectrometers geschah vor und nach jeder Messungsreihe. Niemals zeigte sich eine Aenderung während derselben.

2) Das nicht in Schwefelsäure behandelte Hg gab unter ähnlichen Verhältnissen den Werth 1,2616 Volt. Lindeck findet 1,332 Volt, Hockin und Taylor 1,232 Volt, aber ohne genauere Concentrationsangabe des ZnSO_4 . Die Kraft nimmt mit steigender Concentration ab, sodass die zweite Decimale noch stark beeinflusst wird. (Vgl. p. 209).

3) Bezieht sich auf die einzelnen Stromschlüsse. Die Summe derselben von Beginn an, nach welcher der Zn-Gehalt berechnet, ist eingeklammert.

4) R bedeutet „unter Rühren“.

Dauer des Stromschl. in Sec.	auf 100 g Hg g Zn	Am ZnSO ₄ Zn am. in Dan.			
		←	←	←	
		sofort unter Rühren	nimmt in	zu bis	nach Hockin und Taylor
2 (4)	0,0 ₈ 74	1,0477	15'	1,1039	1,008
2 (6)	0,0 ₄ 131	1,000	1'	1,0289	0,612
hier sind einige Versuche ausgelassen					
2 (12)	0,0 ₄ 262	0,8947	15'	1,0631	—
2 (14)	0,0 ₄ 306	0,9217	1'	0,9831	0,213
4 (18)	0,0 ₄ 394	nach 2'	7'	0,8045	0,200
4 (22)	0,0 ₄ 481	0,4271	17'	1,145	0,200
8 (30)	0,0 ₄ 656	0,2289	—	—	—
—	—	0,1400	2'	0,1400	—
—	—	—	7' R.	0,1480	—
—	—	—	—	0,1816	—
—	—	—	22'	0,1966	—
—	—	—	40'	0,2966	—
—	—	—	1½ St. R.	0,9428	—
—	—	—	3 „	1,1291	—
—	—	—	ohne R.	1,1392	—
2 (32)	—	1,034	sofort	1,080	—
2 (34)	—	0,989	—	—	—
4 (38)	—	<0,5	1'	0,7760	—
4 (42)	0,0 ₄ 918	0,1862	1'	0,4420	—
9 (51)	0,0 ₄ 112	0,1487	3'	0,1674	—
					nach Hockin u. Taylor, Lindeek
10 (61)	0,0 ₃ 141	0,1322	5'	0,1483	— 0,15
10 (71)	0,0 ₃ 155	0,1295	1'	0,1295	—
			20'	0,1351	—
40 (111)	0,0 ₃ 243	0,1219	1'	0,1219	0,125 0,13
60 (171)	0,0 ₃ 374	0,1067	1'	0,1067	0,116 —
120 (291)	0,0 ₃ 636	0,0936	1'	0,0936	—
			30'	0,0783	—
600 (891)	0,00195	0,0791	12 St.	0,0790	— 0,095
			22 „	0,0804	—

Gewichtsverlust des anod. Zn = 0,0138 g.

Das Am. wird herausgenommen, dreimal mit destilliertem Wasser gewaschen, mit Fliesspapier getrocknet und sofort durch ein Fliesspapierfilter wieder unter die Zinksulfatlösung filtriert. (Dabei gehen ca. 9 g des Am. verloren, vgl. am Schluss des Versuches.)

Unmittelbar nachher fand sich

für die Kraft 0,0846
nach 2 Stunden R. 0,0836
nach 16 Stunden 0,0862
R. 0,0870
nach weiteren 24 Stunden 0,0897.

Fortsetzung der Amalgamirung (mit etwas schwächerem Strome) die Procentgehalte an Zn sind 0,00195 + dem aus den Schlusswägungen berechneten. Unmittelbar nach der Electrolyse fanden jetzt, wie in den letzten Reihen oben, keine Aenderungen mehr statt.

Dauer des Stromschluss. in Minuten	Auf 100 g Hg g Zn	Am \leftarrow ZnSO ₄ Zn		
		sof.	unt. R.	Lindeck
0	0,00195	0,0897		0,095
11 (11)	0,00290	0,0769		—
11 (22)	0,00386	0,0709		—
33 (55)	0,00673	0,0626		—
66 (121)	0,0125	0,0561		0,074
40 (161)	0,0159	0,0542		0,070

Das Am. wird zur Wägung getrocknet
nachher: 0,0550

Gewicht des jetzt vorhandenen Am = 696,9 g (9 g beim Filtriren vor dieser letzten Reihe verloren)

Gewichtsverlust des anod. Zn in dieser letzten Reihe 0,0974 g.

Weitere electromotorische Veränderungen des Am. werden wir noch nachher kennen lernen. Aus den Versuchen der Tabelle geht hervor, dass das durch electrolytische Abscheidung von Zink auf Quecksilber gewonnene Am. seine electromotorischen Eigenschaften, welche es sofort nach der Vermischung zeigt, schon durch blosses Stehen unter der Lösung wieder grösstentheils verlieren kann. Um ihm dieselben wieder zu ertheilen, ist eine neue, längere Electrolyse nöthig. Der nach einer Electrolyse von 30" (Tab.) erreichte Zustand hatte sich nach 3 Stunden fast verloren. Um ihn wieder herzustellen, war eine neue Electrolyse von ca. 26" nöthig. Hätte ich nicht immer diese Veränderungen abgewartet, sondern schnell hinter einander electrolysirt, so würde ich wahrscheinlich viel eher (bei viel geringerem Zn-Gehalt) den Werth 0,200 von Hockin und Taylor erreicht haben.

Diese electromotorischen Veränderungen des Am. bis zur Herstellung eines Gleichgewichtszustandes würden wohl werth sein, nach ihrer Ursache erforscht zu werden. Welches ist dieser Gleichgewichtszustand, den keiner der bisherigen Versuche erreicht zu haben scheint? (Lindeck's Amalgame von höherem Zinkgehalt „blieben (nur) auf längere

Zeit constant⁴⁾. Wodurch unterscheidet sich chemisch dieser (electromotorisch definirte) Gleichgewichtszustand von dem Zustande unmittelbar nach der Mischung?

Versuche mit der Amalgam-Strahlelectrode.

Ganz in der beschriebenen Weise stellte ich das hierzu benutzte Am. unter fortwährender Controlirung seiner electromotorischen Stellung her. Das Zinksulfat war als puriss. gekauft (nicht das chemisch reine des Hrn. Prof. Meyer) und durch Kochen mit Bariumcarbonat neutralisirt. Das Quecksilber war nur mit Salpetersäure behandelt. Als Zink diente nicht das chemisch reine. Es unterschied sich von ihm aber electromotorisch nicht. In Zinksulfatlösung vom spec. Gewicht 1,196 bei 17,0° ergab sich die e. K. der Zelle $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 | \text{Hg}$ in Volt:

	für gewöhnliches Zn	nicht amalg.	1,2649
	"	" amalg.	1,2634
		dasselbe frisch amalg.	1,2645
Probe I	chemisch rein	nicht amalg.	1,2621
" II	chemisch rein	nicht amalg.	1,2649
" III	chemisch rein	amalg.	1,2647

Der erste, mit der Strahlelectrode angestellte Versuch ist, wie bereits erwähnt, nicht in der beabsichtigten Weise ausgefallen; ihn auszulassen, halte ich nicht für gerechtfertigt, zumal da wir einiges aus ihm erfahren können. Ich glaube ferner, nichts unerwähnt lassen zu dürfen, was mit dem benutzten Amalgam geschah. So findet sich unter $\text{Am} | \text{A-N} | \text{Hg}$ resp. Zn vor und nach jedem Versuch die Charakterisirung seiner electromotorischen Stellung und deren Aenderung während des Versuches. Ich muss wegen dieser Ausführlichkeit um Geduld bitten. Die Beachtung der scheinbar nebensächlichsten Umstände ist in diesem dunklen Gebiete unerlässlich.

Die gesuchte Spannungsdifferenz $\text{Am} | \text{Hg}$ ergibt sich einmal in der Eingangs erwähnten Weise durch den Versuch:

$$(1) \quad S_{\text{am}} | \text{L} | S_{\text{Hg}} = \text{Hg} | \text{Am},$$

ferner durch denjenigen:

$$(2) \quad \text{Hg} | \text{L} | S_{\text{am}} = \text{Hg} | \text{L} + \text{Am} | \text{Hg}$$

combinirt mit dem:

$$(3) \quad \text{Hg} | \text{L} | \text{S}_{\text{Hg}} = \text{Hg} | \text{L}$$

oder durch denjenigen:

$$(4) \quad \text{Am} | \text{L} | \text{S}_{\text{Hg}} = \text{Am} | \text{L} + \text{Hg} | \text{Am}$$

combinirt mit dem:

$$(5) \quad \text{Am} | \text{L} | \text{S}_{\text{am}} = \text{Am} | \text{L}$$

und schliesslich durch Combination der Messung:

$$(6) \quad \text{Am} | \text{L} | \text{Hg} = \text{Am} | \text{L} + \text{L} | \text{Hg} + \text{Hg} | \text{Am}$$

mit denjenigen (3) und (5).

Natürlich bedeutet $\text{Am} | \text{Hg}$ die Spannungsdifferenz derjenigen Metalltheile, welche gerade mit der Flüssigkeit in Berührung sind. (Am = Amalgam, Hg = das Quecksilber, L = die electrolytische Lösung, immer Zinksulfat. S bedeutet den Strahl der Electrode, der Index ihre Füllung). Vorausgesetzt ist: $\text{S}_{\text{Hg}} | \text{L} = 0$, was früher¹⁾ bewiesen ist und $\text{S}_{\text{am}} | \text{L} = 0$, was im Versuch V bewiesen wird.

In meinem ersten Versuche benutzte ich nur eine Electrode von der Höhe 230 cm (eine weit geringere Höhe hätte genügt). Diese diente erst mit Hg gefüllt zu den Versuchen (3) und (4), dann mit Am . gefüllt zu denjenigen (2) und (5). Von drei mit der gleichen Lösung gefüllten heberförmig communicirenden Näpfen hielt einer Quecksilber, der zweite Am . (aus dem A.-N. vor dem Durchfliessen der Strahlelectrode). Der dritte stand unter der Electrode und fing das abfliessende Metall auf (und wieder das Am gesondert von dem Hg).

Versuch I.

Spec. Gew. der ZnSO_4 -Lösung = $\text{L} = 1,305$, $t = 18,3^\circ \text{C}$.

1 Dan. = 1,0728 Volt.

$\text{Am} | \text{A.-N.} | \text{Hg} = 1,0698$. Zu dieser electromotorischen Stellung war das Am . durch ähnliche electrolytische Prozesse (i. G. Schluss des Stromes $7\frac{1}{2}$ Min.) gelangt, wie sie oben eingehend beschrieben. Da es sich nicht mehr zu ändern schien, ward es zum Versuch getrocknet. Das vorher abgegossene Am . sei mit Am_I , das abfliessende mit Am_{II} bezeichnet. Die beigeigten Nummern beziehen sich auf die

1) F. Paschen, l. c. p. 49 bis 56.

Beobachtungsreihenfolge. Hinter \pm stehen stets die grössten beobachteten Abweichungen von den Mittelwerthen (ein solcher ist jede angegebene Zahl). Der Sn_2 wurde in diesem und allen folgenden Versuchen von solcher Ruhe hergestellt, dass die Messung mit ihm sich mit derselben Genauigkeit ausführen liess, wie diejenige von Elementen.

$$\text{Am}_I \text{ L Hg} = 1,0549 \text{ vorher } 1,0558 \text{ (3)} \quad 1,0554 \text{ (8)} \quad 1,0552 \text{ (14)}$$
$$\qquad\qquad\qquad \searrow \qquad\qquad\qquad 1,0561 \text{ (18)} \quad 1,0546 \text{ (19)}$$

$$\text{Zn}_{\text{am}} \xrightarrow{\text{L}} \text{Hg} = \begin{matrix} 1,1544 \\ 1,1545 \end{matrix} \left\{ \begin{matrix} \text{vorher} & 1,1606 \\ & 1,1616 \end{matrix} \right\} \quad (20)$$

$\text{Am}_{11} \text{ L Hg} = 0,2309 (9) \text{ } 0,1859 (17)$ also infolge des Durchlaufens
der Strahlelektrode von 1,07 soweit erniedrigt.

$$S_{\text{Hg}} \underset{\text{H}}{\text{L}} \text{Hg} = 0,5981 \quad (1) \quad S_{\text{Hg}} \underset{\text{H}}{\text{L}} \text{AmI} = 0,4536 \quad (2)$$

$$\begin{array}{l} \text{Sam}_{\text{II}} \text{ L Am}_I = 0,4398 \pm 0,0013 \quad (6) \quad 0,4336 \quad (12) \\ \leftarrow \quad \quad \quad 0,4369 \pm 0,0097 \quad (10) \quad 0,4313 \quad (14_a) \end{array}$$

$$S_{Am_{II}} \cdot L \cdot Am_{II} = 0,3774 \pm 0,0032 \quad (13) \quad 0,4076 \quad (16)$$

$$S_{\text{am,II}} \text{ L Hg} = 0,6158 \text{ (7)} \quad 0,6228 \pm 0,0038 \text{ (11)} \quad 0,6229 \pm 0,0063 \text{ (15)}.$$

Alles Amalgam (ein Theil noch nicht durchgeflossen) wird gesammelt und wieder in den A.N. unter dieselbe Lösung gethan. Am|A.N.|Hg = 0,7328.

Während Am_I sich nicht viel ändert, ist das durchgeflossene Am_{II} in ständiger Aenderung. Es rückt merkbar nach der Seite des Hg hin, wie aus der Veränderung der Werthe von $\text{Am}_{II} | \text{L} | \text{Hg}$ und $\text{Am}_{II} | \text{L} | \text{Sam}_{II}$ ersichtlich ist. Der letztere Werth ist im Anfange etwas weiter von dem Hg | L entfernt (13). Er rückt ihm im Laufe des Versuches näher (16). Das electromotorisch wirksame Zink tritt immer mehr zurück.

Combiniren wir den Versuch:

$$\text{mit dem: } \begin{array}{l} \xrightarrow{\text{Am}_I | \text{L} | \text{S}_{\text{Hg}}} = \text{Am}_I | \text{L} + \text{Hg} | \text{Am}_I \\ \xrightarrow{\text{Am}_I | \text{L} | \text{S}_{\text{am}_I}} = \text{Am}_I | \text{L} + \text{Am}_{II} | \text{Am}_I, \end{array}$$

so erhalten wir auf Grund des Spannungsgesetzes durch Subtraction: $\text{Hg} | \text{Am}_I + \text{Am}_I | \text{Am}_{II} = \text{Hg} | \text{Am}_{II}$.

Es ergibt sich mit der Richtung des Pfeiles:

Hg	Am _{II}	= 0,0138	aus (2) und (6)
	→	0,0167	" " " (10)
		0,0200	" " " (12)
		0,0223	" " " (14).

Setzen wir an Stelle von Am_I in den obigen Formeln Hg, so ergibt sich noch directer dieselbe Kraft:

$$\begin{array}{rcl} 0,0177 & \text{aus (1) und (7)} & \\ 0,0247 & \text{'' '' '' (11)} & \\ 0,0248 & \text{'' '' '' (15).} & \end{array}$$

Im Mittel also: $\text{Hg} | \text{Am}_{II} = 0,0200.$

Die dritte Berechnungsart können wir wegen der Inconstanz der electromotorischen Kraft $\text{Am}_{II} | \text{L} | \text{Hg}$ nicht anwenden. Ferner im Mittel: $\text{Am}_{II} | \text{ZnSO}_4 = 0,39.$ Das Am_{II} ist definirt durch seine electromotorische Stellung in der Combination:

$$\text{Am}_{II} | \text{ZnSO}_4 | \text{Hg} = 0,231 \text{ bis } 0,186.$$

Wir bemerken noch nicht gerade eine erhebliche Unruhe in dem Strahle von diesem Amalgam. Die Einstellungen waren zwar sichtlich schwieriger, als bei reinem Hg, aber noch mit voller Sicherheit zu vollziehen, etwa wie bei einem Quecksilberstrahle in Kupfersulfat.¹⁾

Es fragte sich, ob ein Am von höherem Zinkgehalte dieselben Aenderungen infolge eines Durchfliessens der Strahlelectrode erleiden würde. Dann hätten wir unsere Versuche aufgeben müssen.

Eine Electrolyse von 7 Minuten stellte die electromotorische Kraft der Zelle $\text{Am} | \text{A-N} | \text{Hg}$ auf 1,0653 Dan. wieder her. (Es war vorher insgesamt $7\frac{1}{2}$ Minuten electrolytisch mit Zn versehen). Liessen wir von diesem Am sofort nach der Electrolyse eine Portion durch die Strahlelectrode laufen, so fand sich für das abgeflossene Am die obige Kraft gleich 1,0501. Der Strahl war zwar unruhig und verstopfte die Oeffnung bald, doch liess sich dem durch eine etwas weitere Oeffnung abhelfen. Nachdem das abgeflossene Am (etwa die Hälfte des ganzen) wieder mit dem übrigen in den A—N gethan, fand sich:

$$\begin{array}{rcl} \text{Am} | \text{A-N} | \text{Hg} & = & 1,0553 \\ \text{Nach 12 Stunden} & & 1,0499. \end{array}$$

Dies Amalgam lassen wir jetzt (also nach 14 Stunden) wieder,

1) Vgl. F. Paschen, l. c. p. 65 u. unten p. 205.

ohne es vorher neu zu amalgamiren, durch die Strahlelectrode laufen und zwar in äusserst feinem Strahle und finden:

$$\text{Abgetropftes Am} \left| \text{L} \right| \text{Hg} = 0,0103 \text{ Dan.}$$

Bei einem bedeutend dickeren Strahle = 0,1789 „ „ ,
also wieder den Rückgang.

Das abgetropfte Am gelangt wieder in den A—N. Alles darin befindliche Am gibt:

$$\text{Am} \left| \text{A—N} \right| \text{Hg} = 0,4677$$

$$\text{Nach 8 Stunden} \quad 0,2489.$$

Die Zinksulfatlösung war inzwischen verdünnt worden zum spec. Gew. 1,193 bei 16° C.:

	Spec. Gew. von L
$\text{Zu}_{\text{am}} \left \text{ZnSO}_4 \right \text{Hg} =$	$\frac{1,1535}{1,1820} \quad \frac{1,305}{1,193}.$

Das Am des A—N wird $10\frac{1}{2}'$ electrolysirt und hat in ZnSO_4 gegen Hg die Kraft 1,0984. Wird es jetzt sofort wieder nach der Electrolyse durch die Strahlelectrode geschickt, so gibt das in sehr feinem Strahle abgeflossene Am:

$$\text{Am} \left| \text{L} \right| \text{Hg} = 1,0885$$

Das nach 30 Minuten abgeflossene: 1,0908.

Damit wurde eine der beabsichtigten Messungen gemacht und gelang (Versuch II).

Es folgen jetzt die auf Grund dieser Erfahrungen etwas anders angeordneten Versuche:

Zwei Strahlelectroden, 200 und 230 cm hoch, standen nebeneinander. Die eine hielt stets nur Am, die andere nur Hg. Jede erhielt ihren eigenen Abflussnapf. Nur die abgeflossenen Metallmengen dienten als Am und Hg zur Messung. Diese unteren Metalle sind also möglichst gleich denjenigen Metalltheilen ihrer resp. Electroden, welche gerade mit dem Electrolyten in Berührung sind.¹⁾ Die Oeffnung der Amalgamstrahlelectrode musste oft mit dem Glasmesser bearbeitet

1) Wenn man nicht etwa annehmen will, dass die Vertheilung des Zn in jedem abfliessenden Am-Tropfchen derart ungleichmässig ist, dass es z. B. an seiner Oberfläche nur Quecksilbertheilchen enthielte. Gegen diese Annahme sprechen u. A. Versuch I mit dem sehr geringhaltigen Am, welches bereits eine Differenz gegen Hg zeigt, ferner das merkwürdige Verhalten der Amalgamstrahlelectrode, wie es aus Versuch V (9) hervorgeht. Für diese Annahme spricht keine mir bekannte Thatsache.

werden. Nicht selten ward sie dabei zu weit, sodass mitten im Versuch ein Neuausziehen der Capillaren nöthig ward. Das Amalgam erfuhr kurz vor jedem der folgenden Versuche eine frische Amalgamirung durch einen einige Minuten dauernden Strom. Die Reihenfolge der Beobachtung ist bei der Angabe jedes Versuches innegehalten. Einige weitere Erläuterungen betreffs der Einstellungen folgen den Versuchen.

Versuch II.

Spec. Gew. der ZnSO_4 -Lösung $L = 1,193$ $t = 16^\circ \text{C}$.

1 Dan. = 1,0728 Volt.

Am (und Hg) bedeutet im Folgenden immer die abgetropften Metallmassen, wenn es sich nicht, wie hier in (1) und (12) im A—N befindet, oder besonders etwas anderes bemerkt ist (Hg frisch bedeutet z. B. dass ein Napf mit frischem Hg nebengeschaltet wird: etwa zur Controlle, dass in den Napf mit dem abgetropften Hg kein Amalgamtröpfchen gerathen ist, was trotz aller Vorsicht bei dem oftmaligen Bearbeiten der S_{am} passiren konnte (vgl. (11)).

$$(1) \quad \text{Am} \mid \text{A—N} \mid \text{Hg} \quad = 0,2489,$$

$$\text{nach } 10\frac{1}{2}' \text{ Electrol.} = 1,0984.$$

$$(2) \quad \text{Zn}_{\text{am}} \mid \text{L} \mid \text{Hg} \quad = 1,1820.$$

$$(3) \quad \text{Am} \mid \text{L} \mid \text{Zn}_{\text{am}} \quad = 0,0920.$$

$$(\text{Am} \mid \text{L} \mid \text{Hg} = 1,0900).$$

$$(4) \quad \text{S}_{\text{am}} \mid \text{L} \mid \text{S}_{\text{Hg}} \quad = 0,1620 \pm 0,01 \quad (\text{nur drei Einstellungen, betreffs der Genauigkeit s. die folgenden Versuche!})$$

$$(5) \quad \text{S}_{\text{am}} \mid \text{L} \mid \text{Am} \quad = 0,3150 \quad 0,3306 \quad 0,3097 \quad 0,3050 \mid 0,3151.$$

Jede Zahl unter anderer Compensation gewonnen und Mittelwerth aus drei Einstellungen.

$$(6) \quad \text{S}_{\text{am}} \mid \text{L} \mid \text{Hg} \quad = 0,5 \text{ Dan.} + \begin{matrix} \text{Comp. Druck} \\ 255,6 \quad 262,2 \quad 258,3 \mid 258,7 \\ = 0,7427 \text{ Dan.} \end{matrix}$$

$$(7) \quad \text{Am} \mid \text{L} \mid \text{Hg} \quad = 1,0885.$$

$$(8) \quad \text{S}_{\text{Hg}} \mid \text{L} \mid \text{Hg} \quad = 0,6147 \pm 0,0009.$$

$$(9) \quad \text{S}_{\text{Hg}} \mid \text{L} \mid \text{Am} \quad = 0,4756 \pm 0,0008.$$

$$(10) \quad \text{Am} \mid \text{L} \mid \text{Hg} \quad = 1,0908, \text{ nachdem von dem zu voll gewordenen Napf etwas abgegossen} \quad 1,0849.$$

$$(11) \quad \text{Zn}_{\text{am}} \mid \text{L} \mid \text{Hg} \quad = 1,1792.$$

$$(11a) \text{ Zn}_{am} | \text{L} | \text{Hg frisch} = 1,1815.$$

Alles Am in den A-N.

$$(12) \text{ Am} | \text{A-N} | \text{Hg} = 1,0881, \\ \text{nach } 30' = 1,0897. \quad \text{Es ergibt sich:}$$

$$\text{Am} | \text{Hg} \quad \text{aus (4) } 0,1620, \text{ aus (6) u. (8) } 0,1280, \text{ aus (5) u. (9) } 0,1605, \\ \text{aus (7), (10), (10a), (1) u. (2) u. (5) u. (8) } 0,1587 \quad \mathbf{M. 0,1523.}$$

$$\text{Am} | \text{L} | \text{Hg} \quad \text{aus (1) u. (2), (7), (10) u. (10a) } 1,0885, \text{ w\u00e4hrend:}$$

$$\text{Zn}_{am} | \text{L} | \text{Hg} \quad \text{aus (12), (11) u. (11a) } 1,1809 \text{ ist.}$$

Wir bemerken noch die einfachen electromotorischen Kr\u00e4fte:

$$\text{Am} | \text{L} = 0,3150 (5) \quad \text{und} \quad \text{Hg} | \text{L} = 0,6147 (8).$$

Versuch III.

Spec. Gew. von L = 1,196 $t = 17,0^{\circ} \text{C.}$

1 Dan. = 1,0734 Volt.

$$(1) \text{ Am} | \text{A-N} | \text{Hg} = 1,0829,$$

$$\text{nach } 5' \text{ Electrol.} = 1,0951.$$

$$(2) \text{ S}_{am} | \text{L} | \text{S}_{Hg} =$$

Comp. Drucke

$$\begin{array}{cccccccccccc} 160,7 & 140,2 & 159,1 & 156,0 & 164,7 & 155,2 & 154,9 & 142,0 & 154,1 \\ = 0,1182 & & & & = 0,1412 & & & & \text{Mittel: } = 0,1313 \text{ Dan.} \end{array}$$

Nacheinander gewonnene Einstellungen bei oft verstopfter Oeffnung und unruhigem Strahle.

$$(3) \text{ S}_{am} | \text{L} | \text{Am} = 313,3 \quad 312,7 \quad 317,1 \quad 314,4 = 0,3121. \quad \text{Hier-} \\ \text{nach war alles Amalgam durchgelaufen.}$$

$$(4) \text{ Am} | \text{L} | \text{Hg} = 1,0850, \quad \text{nachdem etwas Am aus dem \u00fcber-} \\ \text{f\u00fcllten Napf gegossen } 1,0850.$$

$$(5) \text{ S}_{Hg} | \text{L} | \text{Hg} = 0,6143 \pm 0,0_33.$$

$$(6) \text{ S}_{Hg} | \text{L} | \text{Hg frisch} = 0,6046.$$

$$(7) \text{ S}_{Hg} | \text{L} | \text{Am} = 0,4 + 89,5 \quad 90,8 \quad 88,1 \quad 89,0 \quad 88,0 \quad 89,1 \\ = 0,4716.$$

$$(8) \text{ Am} | \text{L} | \text{Hg} = 1,0865.$$

$$(9) \text{ Am} | \text{L} | \text{Hg frisch} = 1,0788 \quad (\text{dasselbe Hg wie in (6)}).$$

$$(10) \text{ Zn}_{am} | \text{L} | \text{Hg} = 1,1804. \quad (12) \text{ S}_{Hg} | \text{L} | \text{Hg} = 0,6134 \pm 0,0_31.$$

$$(10a) \text{ Zn}_{am} | \text{L} | \text{Hg frisch} = 1,1752. \quad (13) \text{ S}_{Hg} | \text{L} | \text{Hg fr.} = 0,6122 \pm 0,0_32.$$

$$(11) \text{ Zn}_{am} | \text{L} | \text{Am} = 0,0953. \quad (14) \text{ Am} | \text{L} | \text{Hg fr.} = 1,0852.$$

$$(15) \text{ Am} | \text{L} | \text{Hg} = 1,0877 \quad (\text{S}_{Hg} \text{ fliesst \u00fcber Hg}),$$

$$\text{nach } 30' = 1,0869 \quad (\text{fliesst nicht}), \\ = 1,0881 \quad (\quad \text{ " " }).$$

$$(17) \quad \text{Am} | \text{L} | \text{Hg frisch} = 1,0857.$$

Alles Am in den A-N.

$$\text{Am} | \text{A-N} | \text{Hg frisch} = 1,0833,$$

nach 4 Stunden: 1,0810.

Es folgt:

$$\text{Am} | \text{Hg} \quad \text{aus (2) 0,1313 aus (3) u. (7) 0,1595 aus dem Mittel von (4), (8), (10), (11), (15) u. aus (3) u. (5), (12) 0,1598 | M. 0,1502.}$$

$$\text{Am} | \text{L} | \text{Hg} \quad \text{aus (4), (8), (10), (11), (15) 1,0862, während:}$$

$$\text{Zn}_{\text{am}} | \text{L} | \text{Hg} = 1,1804 (10).$$

$$1,1830 (11) \text{ u. } (15),$$

$$\text{Am} | \text{L} = 0,3121 (3).$$

$$\text{Hg} | \text{L} = 0,6143 (5) \text{ u. } (12).$$

Versuch IV.

Spec. Gew. von L = 1,394 $t = 16,3^{\circ} \text{C.}$ (am Tage vorher
bereitet).

$$1 \text{ Dan.} = 1,0738 \text{ Volt.}$$

$$\text{Am} | \text{A-N} | \text{Hg} = 1,0739,$$

$$\text{nach 14' Electrol.} = 1,0980.$$

$$(1) \quad \text{S}_{\text{am}} | \text{L} | \text{S}_{\text{Hg}} = 168,8 \quad 150,9 = 0,1232 \quad 155,8$$

$$\text{neue Oeffn. m. dickem Strahl} \quad 178,8 = 0,1554 \quad 152,0 \quad 165,1 \quad 164,8 | 162,3$$

$$\text{Mittel} = 0,1390.$$

$$(2) \quad \text{S}_{\text{am}} | \text{L} | \text{Am} = 0,2 +$$

$$137,9 \quad 150,2 \quad 148,0 \quad 148,1 \quad 152,6 \quad 165,3 \quad 130,6 | 147,5$$

$$= 0,3419 = 0,3090 = 0,3251.$$

$$(3) \quad \text{S}_{\text{am}} | \text{L} | \text{Hg} = 0,6 + 114,2 \quad 114,3 \quad 121,6 \quad 143,4 \quad 126,2$$

$$= 0,7212$$

$$126,3 \quad 105,0 \quad 129,9 \quad 130,0 \quad 121,7 \quad 129,8 | 123,8$$

$$= 0,6855$$

$$= 0,7025.$$

Einige der am meisten vom Mittelwerthe abweichenden
Zahlen hätte ich in diesen drei Reihen mit gutem Rechte
unberücksichtigt lassen können.

$$(4) \quad \text{Am} | \text{L} | \text{Hg} = 1 \text{ Dan.} + 48,7 \quad 47,4 \quad 46,9 | 47,7 = 1,0373.$$

$$(5) \quad \text{Zn}_{\text{am}} | \text{L} | \text{Hg} = 1,1230.$$

$$(6) \quad \text{Zn}_{\text{am}} | \text{L} | \text{Am} = 0,0861.$$

$$(7) \quad \text{Zn}_{\text{am}} | \text{L} | \text{Hg frisch} = 1,1254.$$

$$(8) \quad \text{S}_{\text{Hg}} | \text{L} | \text{Hg} = 0,5 + 106,4 \quad 103,7 \quad 104,5 \quad 104,3 | 104,7$$

$$= 0,5853.$$

$$(8b) \quad = 0,5825.$$

$$(8a) \quad \text{S}_{\text{Hg}} | \text{L} | \text{Hg frisch} = 0,5 + 104,2 \quad 103,8 \quad 104,0 | 104,0 = 0,5846.$$

- (9) $\begin{array}{c} \text{S}_{\text{Hg}} | \text{L} | \text{Am} \\ \leftarrow \end{array}$ = 0,35 + 127,9 128,8 128,9 129,1 | 128,7
= 0,4572.
- (10) $\begin{array}{c} \text{Zn}_{\text{am}} | \text{L} | \text{Hg} \\ \rightarrow \end{array}$ = 1,1213. (11) $\begin{array}{c} \text{Am} | \text{L} | \text{Hg} \\ \rightarrow \end{array}$ = 1,0367.
- (12) $\begin{array}{c} \text{S}_{\text{am}} | \text{L} | \text{S}_{\text{Hg}} \\ \rightarrow \end{array}$ = 165,3 155,4 146,9 149,9 158,0 142,3
142,2 169,8 142,2 | 152,4
= 0,120 = 0,1461 Mittel = 0,1298.
- (13) $\begin{array}{c} \text{Am} | \text{L} | \text{Hg} \\ \rightarrow \end{array}$ = 1,0363. (14) $\begin{array}{c} \text{Zn}_{\text{am}} | \text{L} | \text{Hg} \\ \rightarrow \end{array}$ = 1,1196.
- (15) $\begin{array}{c} \text{Zn}_{\text{am}} | \text{L} | \text{Am} \\ \rightarrow \end{array}$ = 0,0853.

Alles Am in den A-N.

$$\begin{array}{c} \text{Am} | \text{A-N} | \text{Hg} \\ \rightarrow \end{array} = 1,0358,$$

nach 4 Stunden: 1,0354.

Es folgt:

$$\begin{array}{c} \text{Am} | \text{Hg} \\ \leftarrow \end{array} \begin{array}{l} \text{aus (1) 0,1390, aus (12) 0,1298, aus (8), (8b), u. (3) 0,1186,} \\ \text{aus (9) u. (2) 0,1321, aus (4), (11), (13) u. (2) u. (8), (8b) 0,1278} \\ \text{Mittel } \mathbf{0,1295.} \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{Am} | \text{L} | \text{Hg} \\ \rightarrow \end{array} = 1,0368 \text{ (4), (11), (13).}$$

$$\begin{array}{c} \text{Zn}_{\text{am}} | \text{L} | \text{Hg} \\ \rightarrow \end{array} = 1,1227 \text{ (5), (7), (10), (14), (3) u. (15).}$$

$$\begin{array}{c} \text{Am} | \text{L} \\ \rightarrow \end{array} = 0,3251 \text{ (2).} \quad \begin{array}{c} \text{Hg} | \text{L} \\ \leftarrow \end{array} = 0,5839 \text{ (8), (8b).}$$

Die in den drei letzten Versuchen gewonnene Größenordnung für die Spannungsdifferenz $\text{Am} | \text{Hg}$ ist unerwartet. Die Amalgamstrahlelectrode machte in diesen Versuchen trotz ihrer überaus mühseligen Handhabung durchaus nicht den Eindruck, als erfülle sie nicht die Bedingung $\text{S}_{\text{am}} | \text{L} = 0$. Die verschiedenartigsten Ausflussöffnungen, enge, wie weite, die mannigfaltigsten Strahlformen, welche infolge der Nothwendigkeit der häufigen Bearbeitung der Capillaren mit dem Glasmesser schon im Laufe einer einzigen Messungsreihe auftraten, gaben alle die gleichen Resultate. Ich hatte mich auch im Anfange davon überzeugt, dass die Strahlgeschwindigkeit bei halber Höhe der Electrode (100 statt 200 cm) noch genau das gleiche Resultat ergab. Eine eingehendere Untersuchung schien nach diesen Resultaten unerlässlich.

Versuch V.

Spec. Gew. der Lös. 1,397 $t = 17,8^\circ \text{C.}$

1 Dan. = 1,0709 Volt.

(1) $\begin{array}{c} \text{Zn}_{\text{am}} | \text{A-N} | \text{Am} \\ \leftarrow \end{array} = 0,0801.$

nach 10 Minuten Electr. = 0,0785 (bis hierher also insgesamt 54 Electrolyse).

$$(2) \begin{array}{c} \overrightarrow{S_{am} | L | S_{Hg}} \\ 153,6 \quad 182,3 \quad 169,9 \quad 128,2 \quad 167,4 \quad 172,1 \quad 155,6 \quad 156,2 \quad 160,7 \\ = 0,1591 \quad \cdot \quad = 0,1067 \quad \text{Mittel} = 0,1376. \end{array}$$

Eine feine Oeffnung verstopfte sich sofort, daher ein längerer und dicker Strahl; derselbe war unruhiger als früher.

$$(2a) \overrightarrow{S_{am} | L | S_{Hg}} = 0,1420 \text{ (eine Einst. bei etwas ruhigerem Strahl).}$$

$$(3) \overrightarrow{Am | L | Hg} = 1,0355. \quad (4) \overrightarrow{Zn_{am} | L | Am} = 0,0871.$$

$$(5) \overleftarrow{S_{Hg} | L | Am} = 0,35 + 122,9 \quad 121,9 \quad 120,3 \quad 121,1 \quad 121,6 \\ = 0,4504.$$

$$(6) \overrightarrow{S_{Hg} | L | Hg} = 0,5 + 108,1 \quad 108,3 \quad 108,3 \quad 108,5 \quad 108,3 \\ = 0,5888.$$

$$(7) \overrightarrow{Am | L | Hg} = 1 D. + 53,1 \quad 52,5 \quad 51,4 \quad 51,9 \quad 52,2 \\ = 1,0409.$$

$$(8) \overrightarrow{S_{am} | L | Hg} = 0,5 + 219,3 \quad 185,6 \quad 219,3 \quad 189,0 \quad 219,2 \\ 219,4 \quad 207,2 \quad 219,2 \quad 241,6 \quad 243,6 \quad 183,2 \quad 250,9 \quad 216,5 \\ = 0,6600 = 0,7336 = 0,6948.$$

(9) $\overleftarrow{S_{am} | L | Am}$. Hierbei wird der Einfluss der Strahlggeschwindigkeit durch Variirung der Druckhöhe untersucht. Ferner tauchte der Strahl häufig ganz ein (bis zum Benetzen des Glases): T_{am} = Tropfelectrode aus Am.

Höhe h der Electrode

= 200 cm (wie bisher)

$\begin{array}{l} = 0,2 + 82,5 = 0,2659 \\ = 0,1 + 166,1 = 0,2426 \\ 178,2 \\ 178,5 \\ 185,7 \\ 190,9 = 0,2681 \\ 182,8 \\ 180,4 = 0,2571 \end{array}$	$h = 174 - 160$	$\begin{array}{l} \text{In cm} \quad 0,1 + 200,9 \\ 190,7 \\ 174,0 \\ 187,8 \\ 187,3 \\ 188,1 - 0,2651 \\ T_{am}: \quad 2,2 \quad 0,0016 \end{array}$
--	-----------------	---

$$T_{am} \text{ (ganz eintauchend): } h = 158 : 0,2642$$

$$5,0 = 0,0039$$

Die Oeffnung verstopft sich. Der Strahl ist noch eben ausgebildet und zuckt hin und her. Häufig tritt Tropfen ein. Erst durch Klopfen setzt der Strahl wieder ein. Dabei:

$$\begin{array}{ll} h = 128 & 0,2200 \\ 117 & 0,1922 \\ 107 & 0,1000 \end{array} \begin{array}{l} \text{der Strahl setzt aus.} \\ \text{ganz eint.} \end{array} \begin{array}{l} \text{Bei schnellem Tropfen:} \\ 0,0057. \end{array}$$

Durch Abbrechen der Capillarspitze entsteht ein längerer und dickerer Strahl. Die Einstellungen geschehen bei abnehmender Höhe so schnell wie möglich hinter einander. Nach jeder wird die Höhe h notirt. Der Kürze halber

sind einige beobachtete Werthe hier weggelassen. Sie liegen immer je zwischen zwei angegebenen. Z. B. $h = 90:0,2720$.

h in cm	S_{am}	T_{am}	h in cm	S_{am}	T_{am}
96	0,2725	0,0038	40	0,2454	0,0018
83	0,2810	0,0045	33	0,2240	0,0030
66	0,2617	0,0040	31	0,1906	0,0045
61	0,2690	0,0035	26	0,1688	0,0040
53	0,2700	0,0032	18	0,1295	0,0054
46	0,2620	0,0035			

Von der Höhe 46 cm an liefert S_{am} bei richtigem Fliessen die gleichen Resultate. (Die Verschiedenheiten sind nur der Unruhe des Strahles zuzuschreiben, unter welcher der Electrometermeniscus in beständigen Zuckungen begriffen war und keine ruhige Einstellung gestattete). Damit halte ich $S_{am} L = 0$ für erwiesen. Dies lässt sich nicht auf noch andere Weise prüfen, wie beim Hg. Als Mittelwerth aller bis zu $h^1) = 46$ cm gewonnenen Zahlen ergibt sich 0,2702. Auf das merkwürdige Verhalten der Amalgam-Tropfelectrode T_{am} komme ich später.

$$(10) \quad \text{Am} \xrightarrow{\quad} L \text{ Hg} = 1,0341$$

$$(11) \quad \text{Zn}_{am} \xrightarrow{\quad} L \text{ Am} = 0,0899.$$

$$(12) \quad \text{Zn}_{am} \xrightarrow{\quad} L \text{ Hg} = 1,1230$$

$$(13) \quad \text{Am} | \text{A.-N.} | \text{Zn}_{am} = 0,0988.$$

Es folgt:

$$\text{Am} \xleftarrow{\quad} \text{Hg} = 0,1376 (2) \quad 0,1802 (4) \text{ u. } (9) \quad 0,1060 (6) \text{ u. } (8) \\ 0,1778 (3), (7), (10) \text{ u. } (6) \text{ u. } (9) \quad | \quad \text{Mittel } 0,1504.$$

$$\text{Am} \xrightarrow{\quad} L \text{ Hg} = 1,0368 (3), (7), (10).$$

$$\text{Zn}_{am} \xrightarrow{\quad} L | \text{Hg} = 1,1226 (3) \text{ u. } (4) \quad 1,1230 (12) \quad 1,1230 (10) \text{ u. } (11).$$

$$\text{Am} \xrightarrow{\quad} L = 0,2702 (9) \quad \text{Hg} \xleftarrow{\quad} L = 0,5888.$$

Bei Versuchen mit noch stärkeren Zinkgehalten erhielt ich so unruhige Strahlbildungen, dass ich auf Messungen verzichten musste.

Bei der Messung²⁾ $S_{am} | L | S_{Hg}$ war S_{am} zum Meniscus des Capillarelectrometers geschaltet. Zunächst tauchte S_{am} ganz ein und S_{Hg} erhielt die richtige Justirung. Dieselbe

1) Die Oeffnung war hier bedeutend weiter als bei S_{Hg} der früheren Mittheilung l. c. p. 49 bis 52. Daher ist hier bei $h = 46$ cm die Flusssgeschwindigkeit bedeutend grösser, als dort bei derselben Höhe.

2) Ueber die Handhabung zweier Strahlelectroden zugleich l. c. p. 62.

ist in Zinksulfatlösung (mit S_{Hg}) leicht auf längere Zeit constant zu halten. Die ganz eingetauchte Electrode S_{am} ist jetzt stark negativ gegen S_{Hg} . Hebt man nun S_{am} , so erfolgt zunächst keine Aenderung dieses Ausschlages, bis der Amalgamstrahl noch eben bis über seinen Tropfenauflösungspunkt eintaucht. Von da an genügt eine kleine Hebung zur richtigen Justirung von S_{am} . Der Ausschlag wird plötzlich sehr viel kleiner und entspricht jetzt der richtigen Einstellung (also ganz anders als bei S_{Hg} , bei welcher der Uebergang vom ganz eingetauchten Strahl zum richtig justirten sehr viel allmählicher erfolgt). Die Einstellung geschieht also hier auf ein Minimum des Ausschlages. Das allgemeine und stets vor allem zu beachtende Kriterium der richtigen Einstellung ist ausserdem hier, wie immer, die Unterbrechung der Leitung bei der geringsten weiteren Hebung der Electrode (hier S_{am}). Ebenso wird auf ein Minimum des Ausschlages eingestellt bei den Versuchen $Am|L|S_{Hg}$ und $Hg|L|S_{am}$ (mit Ausnahme einiger Einstellungen in Versuch I, z. B. $Am_{II}|L|S_{Hg}$, weil hier Am_{II} positiv gegen L ist, wie Hg) dagegen bei denjenigen $Am|L|S_{am}$ und $Hg|L|S_{Hg}$ auf ein Maximum des Ausschlages. (Der Am -Strahl wird ja negativ gegen L bei zu weitem Eintauchen, der Hg -Strahl aber positiv).

Das schon erwähnte merkwürdige Verhalten des Amalgamstrahles tritt deutlich hervor aus der Reihe (9) Versuch V. Die ganz eingetauchte Amalgamstrahlelectrode T_{am} unterscheidet sich von dem bereits länger unten mit der Lösung in Berührung stehenden Amalgam nur um sehr geringe Beträge. 0,0057 ist die grösste erhaltene Differenz. Es ist nicht einmal nöthig, den Strahl ganz eintauchen zu lassen. Lässt man ihn aus der richtigen Justirung nur ein wenig weiter in die Flüssigkeit tauchen, so nimmt er schon fast die volle Ladung an, welcher das Amalgam in Zinksulfat überhaupt fähig ist: das gleiche gilt für Amalgam in Schwefelsäurelösung s. u. p. 208. Ein grosser Contrast mit dem Quecksilberstrahle in Zinksulfat, der erst um ein Gehöriges tiefer eintauchen muss, ehe man von dem Beginne einer Ladung etwas merkt. Ich sehe für diese Erscheinungen keine andere Erklärung, als diejenige, dass die Ladung der zwei Metalle sich in diesem Electrolyten in sehr

verschiedener Zeit vollzieht. Ist diese Ladungszeit schon für Quecksilber nicht klein anzunehmen (der Hg-Strahl ladet sich eben bei zu weitem Eintauchen trotz hoher Strahlgeschwindigkeit), so wird sie für unser Zinkamalgam doch ausserordentlich viel grösser sein. Dieser Umstand ist es, den ich im Eingang andeutete, und der die Messung mit dem Amalgamstrahle so sehr erschwert, da der letztere aus anderen Gründen nicht ruhig zu erhalten ist.

Hiernach nehme ich keinen Anstand mehr, das in meiner früheren Mittheilung bemerkte ¹⁾ verschiedene Verhalten des Quecksilberstrahles in Kupfervitriol gegenüber den meisten anderen electrolytischen Lösungen analog zu erklären. Dies Verhalten trat damals nur nicht so frappant hervor; daher suchte ich nach anderen, damals plausibeler klingenden Gründen, obwohl mir der jetzt angegebene nicht unwahrscheinlich war, und gab die Zähflüssigkeit der Lösungen als mögliche Erleichterung der ruhigen Einstellung an. Diese mag einen geringen Einfluss haben. Der Hauptsache nach wird es aber die Verschiedenheit der zur Ladung erforderlichen Zeit sein, welche ein verschiedenes Verhalten des Strahles bedingt. Ich glaube jetzt, dass sich Quecksilber in Kupfersulfat ausserordentlich schnell (aber immer noch langsamer als Amalgam in Zinksulfat) mit der ihm hierin eigenen Doppelschicht versieht, langsamer in verdünnten Säurelösungen (in HCl schneller, als in H₂SO₄) noch langsamer in Neutralsalzlösungen und concentrirteren Säurelösungen, und zwar am allerlangsamsten fand ich es für concentrirtere Zinksulfatlösungen.

Die messende Verfolgung dieser bisher nicht bekannten Geschwindigkeiten ²⁾ wäre wichtig. Vielleicht würde sie einen Einblick in das Wesen der Ladungsvorgänge ermöglichen.

Schon Pellat ³⁾ hat gefunden, dass eine Tropfelectrode von Zinkamalgam in Zinksalzlösungen gegen unteres Zinkamalgam nur sehr kleine electromotorische Differenzen zeigt. Da er auch dasselbe für Kupferamalgam in Kupfersulfat und für

1) F. Paschen, l. c. p. 65.

2) Die Ladung wird etwa eine logarithmische Function der Zeit sein, wie schon Ostwald bemerkte. Zeitschr. für Phys. Chem. 1887. p. 596.

3) Pellat, Compt. rend. 108. p. 667. 1889.

Quecksilber in Quecksilbernitrat (hier keine Differenz) findet, glaubt er den Schluss ziehen zu können, dass ein Metall gegen Salzlösungen desselben Metalles keine Potentialdifferenz zeige. Für seine Erklärung der sich noch zeigenden kleinen Differenz bei Zink und Kupfer finden sich indess keine Belege angegeben. Für Zinkamalgalam in Zinksulfat ist sein Resultat, welches ich mit der T_{am} verificirt habe, eben in der obigen Weise zu erklären. Es ist sehr wahrscheinlich, dass diese Erklärung auch für Kupferamalgalam in Kupfersulfat richtig ist. Ja, nachdem einmal eine grosse Verschiedenheit in der Ladungszeit nachgewiesen ist, halte ich es nicht mehr für völlig unmöglich, dass diese Erklärung auch auf Mercuronitrat auszudehnen ist, sodass wirklich¹⁾ das Quecksilber in diesem Electrolyten in der kurzen Zeit schon die volle ihm in diesem Electrolyten eigene Ladung erhält, in welcher es sich in allen übrigen Electrolyten noch gar nicht ladet. Nähme man noch eine hohe electromotorische Kraft $Hg|HgNO_3$ an, so wäre vielleicht die auffällig kleine Capillarconstante dieser Fläche²⁾ zu erklären.

Aus unseren Versuchen geht hervor, dass das Amalgam mit von Null an steigendem Zinkgehalte in $ZnSO_4$ anfangs (schnell) abnehmende positive und nachher (langsam) zunehmende negative electromotorische Kräfte hat. Der Versuch I beschäftigt sich mit einem $Am\ Am_{II}$, welches wegen seines geringen Gehaltes an electromotorisch wirksamem Zink noch positiv gegen Zinksulfat und gegen die Kraft des reinen Hg nur um 0,2 Dan. erniedrigt war. Das Amalgam aller übrigen Versuche war bereits um 0,3 Dan. negativ gegen Zinksulfat. Dass Pellat's Amalgam zufälliger Weise gerade den geringen Zinkgehalt gehabt hat, für welchen $Am|ZnSO_4 = 0$ ist, ist nach seinen Angaben und aus anderen Gründen ausgeschlossen.

Und nun das letzte Resultat, um dessen willen die Versuche unternommen sind:

Mit steigendem Zinkgehalte des Amalgams zeigt sich eine wachsende Kraft $Am|Hg$. Im Versuch I hat sie erst die Grösse 0,021 Volt. In den übrigen erreicht sie diejenige 0,156 Volt. Das Amalgam ist dabei 1) durch die Art seiner

1) Vgl. F. Paschen, l. c. p. 57 Anm. 3.

2) F. Paschen, Wied. Ann. 40. p. 51. 1890; 39. p. 55. 1890.

Herstellung, 2) durch seine electromotorische Stellung in ZnSO_4 definirt.

Ob diese Definition genügt, d. h. alle Bedingungen umfasst, von welchen die Contactkraft $\text{Hg} \mid \text{Am}$ abhängt, darüber können wir nichts wissen. Es sollen Beziehungen bestehen zwischen den verschiedenen Spannungsreihen, nämlich 1) derjenigen des Metallcontactes (hierüber ist nichts mit Sicherheit zu sagen), 2) derjenigen der in einen Electrolyten tauchenden Metalle (sehr complicirte Erscheinungen), 3) derjenigen der in Luft (oder einen anderen Isolator) tauchenden Metalle (wahrscheinlich noch complicirtere Erscheinungen). Nach den hierüber herrschenden Anschauungen würde allerdings unsere Definition genügen, und die von uns gemessene Kraft zwar noch eine untere Grenze, aber nicht mehr weit entfernt sein von der Kraft $\text{Hg} \mid \text{Zn}$, wie die Kraft $\text{Am} \mid \text{L} \mid \text{Hg}$ zwar noch eine untere Grenze, aber nicht mehr weit entfernt ist von derjenigen $\text{Zn} \mid \text{L} \mid \text{Hg}$. Was ich behaupte, ist indessen nur, dass es ein Amalgam gibt von den beschriebenen Eigenschaften, welches gegen Quecksilber eine Kraft von dieser Grösse zeigt.

Die Grössenordnung ist $\frac{1}{10}$ von derjenigen, welche die Versuche mit Luftcondensatoren ergeben und zehnmal so gross, als nach Edlund zu erwarten wäre.

Pellat¹⁾ findet durch Dehnung der Oberflächen für die Kraft $\text{Am} \mid \text{H}_2\text{SO}_4$ den Werth 0,02 Volt (gegen dessen Grösse und Richtung bereits Ostwald²⁾ Bedenken erhoben hat), für $\text{Hg} \mid \text{H}_2\text{SO}_4$ denjenigen 0,97 Volt und, da sich $\text{Hg} \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \mid \text{Am}$ zu 1,44 Volt ergab, für $\text{Hg} \mid \text{Am}$ den Werth 0,49 Volt. Ich fand mit dem Am des Versuches V für $\text{L} = \text{H}_2\text{SO}_4$ vom spec. Gew. 1,002 bei $17,8^\circ \text{C}$. folgende Daten in Volt:

$$\text{Hg} \mid \text{L} \mid \text{Am} = 1,370, \quad \text{S}_{\text{am}} \text{L} \mid \text{Am} = 0,425.$$

Interpoliren wir dazu aus der Tabelle der früheren Mittheilung³⁾ $\text{Hg} \mid \text{L} = 0,741$ Volt, so folgt $\text{Am} \mid \text{Hg} = 0,20$ Volt (ist zu gross s. u.).

1) Pellat, Compt. rend. 104. p. 1099. 1887.

2) Ostwald, Refer. Zeitschr. f. phys. Chem. 1887. p. 520.

3) F. Paschen, l. c. p. 55.

Selbst in dieser verdünnten Schwefelsäure änderten sich die Zahlen schnell, da die Säure das Zink des Am angreift, und da eine sehr geringe Aenderung des an sich geringen Zinkgehaltes sehr grosse Aenderungen bringt. Dadurch erklärt sich Folgendes: Liess ich den Strahl ganz eintauchen, so wurde er um 0,0014 bis 0,0412 Dan. negativ gegen das untere Amalgam, welches längere Zeit mit der Säure in Berührung gestanden¹⁾, also nicht mehr so zinkhaltig war, wie der Strahl. Goss ich darauf alles Am aus und verglich den ganz eintauchenden Strahl mit den ersten dann wieder abgefallenen Tropfen, so erwies er sich im Anfang sehr schwach positiv und wurde bald wieder negativ gegen dieselben. Diese ersten Tropfen geben den jedenfalls noch zu kleinen Werth: $L|Am = 0,455$ Volt, also ist der oben gegebene Werth für $\overleftarrow{Am}|Hg$ zu gross. In H_2SO_4 vom spec. Gew. 1,016 ergab der ganz eintauchende Strahl für $\overrightarrow{T_{am}}|L|Am$ für die ersten Tropfen des Am den Werth 0,0428 Dan., für länger in der Säure befindliches Am denjenigen 0,1114 Dan. Hier konnte ich selbst bei schneller Manipulation die umgekehrte Richtung der Kraft nicht mehr wahrnehmen. Erst der richtig justirte Strahl war positiv gegen das untere Am und zwar nur um 0,2 Dan.: Also infolge der Zinkauflösung gänzlich falsche Zahlen. Die Zinkauflösung in dieser concentrirteren Lösung machte sich auch durch Gasblasen bemerkbar. Wegen dieser Unregelmässigkeiten zog ich sorgfältig neutralisirtes $ZnSO_4$ für die obigen Versuche vor. Pellat's unteres Am wird, wie das meine, durch die Säure mehr oder weniger Zink verloren haben. Durch die Dehnung bringt er von der oberen Am-Fläche frische Theile, welche ihr Zink noch nicht verloren haben, mit der Säure in Berührung. Also muss das obere Am negativ gegen das untere erscheinen: genau wie bei der Anordnung meiner ganz eingetauchten Strahlelectrode. Ich finde mit dieser sein unrichtiges Resultat wieder. Uebrigens drängt das Verhalten des ganz in H_2SO_4 eingetauchten Am-Strahles zu dem Schlusse, dass sich

1) Genau wie früher (l. c. p. 55) für T_{Hg} in KCN gefunden, sodass der dort bemerkte Widerspruch lösbar erscheint.

das Am auch in H_2SO_4 wie in $ZnSO_4$ in äusserst kurzer Zeit¹⁾ mit der ihm hierin eigenen Doppelschicht versieht.²⁾

Zum Schlusse seien die Resultate in Volt zusammengestellt:

Nr.	Sp. Gew. von L	$Zn_{am} L Hg \rightarrow$	$Am L Hg \rightarrow$	$Am L \rightarrow$	$Hg L \leftarrow$	$Am Hg \leftarrow$	$Am L S_{Hg} \rightarrow$
I	1,305	1,2384 1,2456	0,2478 0,1995	-0,4049 -0,4373	0,6417	0,0214	—
II	1,193	1,2665	1,1673	0,3380	0,6595	0,1634	0,5102
III	1,196	1,2670	1,1659	0,3350	0,6594	0,1613	0,5061
IV	1,394	1,2056	1,1134	0,3491	0,6269	0,1391	0,4910
V	1,397	1,2027	1,1104	0,2893	0,6605	0,1611	0,4821

Die Abhängigkeit der Kraft $Am | ZnSO_4 | S_{Hg}$ vom Zinkgehalte des Am und zugleich von der Concentration der Lösung ergibt folgende Zusammenstellung in Volt:

Procentgeh. des Am an Zn	Spec. Gew. von $ZnSO_4$ 1,195	1,369	Δ
0	-0,6595	-0,6287	0,0308
wie in den Vers. II—V	+0,5082	+0,4866	0,0216
100	+0,6087 ³⁾	+0,5782 ³⁾	0,0305

Es nehmen also beide Kräfte, $Hg | ZnSO_4$ und $Zn | ZnSO_4$ mit der Concentration gleich stark ab. Die Summe dieser beiden Abnahmen (unter Δ) $0,0308 + 0,0305 = 0,0613$ muss gleich der Abnahme der Kraft des ganzen Elementes bei gleicher Concentrationszunahme sein: $1,2668 - 1,2042 = 0,0626$. Aehnlich finden wir aus den Differenzen der Werthe von $Am | ZnSO_4 | S_{Hg}$ für Am von verschiedenem Zinkgehalte die oben direct gemessenen Kräfte der Elemente wieder:

$Zn L Hg =$	$s = 1,195$	1,396	$Am L Hg =$	$s = 1,195$	1,396
\rightarrow	0,6087	0,5782	\rightarrow	0,5082	0,4866
	+0,6595	+0,6287		+0,6595	+0,6287
	1,2682	1,2069		1,1677	1,1153

Münster, den 22. Juli 1890.

1) Im Verhältniss zum Quecksilber.

2) Natürlich wird die Geschwindigkeit der Oberflächenausbreitung bei Pellat's Methode der Dehnung entsprechend der Ausbildungsgeschwindigkeit der vorliegenden Doppelschicht zu wählen sein mit dieser Methode brauchbar ist. Da sich die gedehnte Am-Fläche Pellat's Versuch wie meine Tropfelectrode T_{am} verhält, ist die nothwendige Dehnungsgeschwindigkeit auch nicht annähernd erreicht gewesen.

3) Aus dem Vers. I der vorhergehenden Mittheilung interpolirt.