

## IX. *Electromotorische Kräfte; von F. Paschen.*

### I. Tropfelectroden aus Zink- und Cadmiumamalgam.

Die in neuester Zeit von den Herren W. Ostwald<sup>1)</sup>, E. Warburg<sup>2)</sup> und F. Braun<sup>3)</sup> über Tropfelectroden ausgesprochenen Ansichten differiren in mancher Hinsicht. Sie stimmen aber u. a. darin überein, dass ein Metall in einer Salzlösung des gleichen Metalles keinen „Tropfstrom“ geben kann. Die Begründung dieses Schlusses geschieht in verschiedener Weise und ist veranlasst durch Versuche des Hrn. Pellat<sup>4)</sup>, welcher diese Eigenschaft an Tropfelectroden aus Zink-, resp. Kupferamalgamen in Zink-, resp. Kupfer-Salzlösungen und aus Quecksilber in Mercuronitratlösung fand.

In einigen kürzlich veröffentlichten Versuchen<sup>5)</sup> beschäftigte ich mich mit tropfendem Zinkamalgam und fand zwischen diesem und ruhendem Amalgam in neutraler Zinkvitriollösung electromotorische Kräfte von mehr als 0,3 Volt; das dazu benutzte Amalgam besass nur äusserst wenig Zink, verhielt sich aber electromotorisch fast wie reines Zink. Ich benutzte ferner die von mir als „Strahlelectrode“ beschriebene<sup>6)</sup> Form der Tropfapparate. Wenn diese mit Quecksilber gefüllt sind, scheint sich zwischen dem Strahl und dem Electrolyten, über welchem dieser fliesst, keine elektrische Differenz auszubilden. Ich nahm diese Ladungslosigkeit auch für den Zinkamalgamstrahl an und kam zu dem zweifelhaften Werthe von 0,156 Volt für die Spannungs-

---

1) W. Ostwald. Verschiedene Referate in der Zeitschr. f. Physik. Chemie über diesen Gegenstand.

2) E. Warburg, Wied. Ann. **38**. p. 320. 1889; **41**. p. 1. 1890.

3) F. Braun, Wied. Ann. **41**. p. 449. 1890.

4) Pellat, Compt. rend. **108**. p. 607. 1889.

5) F. Paschen, Wied. Ann. **41**. p. 186. 1890.

6) F. Paschen, Wied. Ann. **41**. p. 42. 1890.

differenz  $\text{Am} \overleftarrow{\text{Hg}}$ . Wiederholungen der Messungen mit Amalgamen von gleichem Zinkgehalte, aber mit ruhigeren Strahlen, welche allerdings infolge eigenthümlicher Schwierigkeiten nur für sehr kurze Zeit herzustellen waren, gaben für  $\text{Am} \overrightarrow{\text{ZnSO}_4} \text{S}_{\text{Am}}$  grössere Werthe bis 0,4 Volt, sodass für  $\text{Am} \overleftarrow{\text{Hg}}$  kleinere Werthe übrig blieben. Bei stärkerem Zinkgehalte des Amalgam erhielt ich nicht so ruhige Strahle, dass genauere Messungen zu bewerkstelligen waren.

Angesichts des Schlusses, zu welchem die genannten Forscher von verschiedenen Gesichtspunkten aus gelangt waren, habe ich Versuche mit Amalgamen von höherem Zinkgehalte angestellt. Die Ausflussöffnungen der Electroden erhielten solche Weite, dass sie sich nicht sobald verstopften. Dabei entstanden aber so unruhige Strahle, dass die Versuche nur einen qualitativen Charakter tragen. Ich liess die Amalgamstrahle ferner auch in und über neutralen Lösungen von  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{MgCl}_2$  fliessen und stellte ähnliche Versuche mit Cadmiumamalgamen in  $\text{CdBr}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$  an. Mit Hülfe von Quecksilberstrahlen wurden die Kräfte  $\text{Hg} \overleftarrow{\text{L}}$  ermittelt, wo L die Lösungen:  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CdBr}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$  bedeutet. Es fragte sich, welcher Unterschied zwischen der Summe  $\text{Hg} \overleftarrow{\text{L}} \text{S}_{\text{Hg}} + \text{S}_{\text{Am}} \overleftarrow{\text{L}} \text{Am}$  und der direct gemessenen Kraft  $\text{Hg} \overleftarrow{\text{L}} \text{Am}$  entstand. Diesen Unterschied habe ich in der bezeichneten Abhandlung für die Spannungsdifferenz  $\text{Am} \overleftarrow{\text{Hg}}$  gehalten.

Die Resultate sind folgende: Der bezeichnete Unterschied ( $\text{Am} \overleftarrow{\text{Hg}}$ ) wuchs mit steigendem Metallgehalte der Amalgame und betrug beispielsweise für 0,1 procentiges Zinkamalgam in Zinkvitriol etwa 0,47 Volt. Die Kraft  $\text{Am} \overrightarrow{\text{ZnSO}_4} \text{S}_{\text{Am}}$  stieg mit wachsendem Zinkgehalte des Amalgams schnell, erreichte einen höchsten Werth von etwa 0,43 Volt für ein Amalgam vom ungefähren Procentgehalte 0,0,6 und nahm dann wieder ab. Für 0,1 procentiges Zinkamalgam betrug sie nur noch 0,05 Volt. Die ganz eintauchenden Strahle sind unabhängig vom Zn-Gehalte stets nur sehr wenig (bis etwa 0,006 Volt) positiv gegenüber dem unteren Amalgam.

Nach den erwähnten Ausführungen der Herren Ostwald, Warburg und Braun müssten sich die Amalgamtropfelektroden in Salzlösungen anderer Metalle wesentlich anders verhalten. Doch zeigt der Versuch keine grosse Verschiedenheit. Ich habe bereits früher in Schwefelsäurelösungen ein gleiches Verhalten des Zinkamalgams constatiren können, wie in  $\text{ZnSO}_4$ . In  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{MgCl}_2$  tritt es ebenfalls hervor. Eine geringe Verschiedenheit ist nur für den ganz eintauchenden Strahl vorhanden, der etwas grössere Differenzen gegenüber dem unteren Amalgam hat, als in  $\text{ZnSO}_4$  (wohl infolge der Warburg'schen Wirksamkeit des Sauerstoffes vgl. p. 593). Ganz ähnlich, wie Zinkamalgam in diesen Lösungen, verhält sich Cadmiumamalgam in  $\text{CdBr}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$  und  $\text{MgCl}_2$ . Doch ist das Zinkamalgam wegen der grösseren Kraft  $\text{Zn}|\text{L}|\text{S}$  instructiver.

Zum Belege des Vorstehenden seien einige Beobachtungsergebnisse angeführt. Die Zahlen bedeuten Dan. (1 Dan. = 1,07 Volt). Die durch Horizontalstriche zusammengefassten Versuche beziehen sich auf gleiches Amalgam, mit welchem sie hintereinander in den aufgeführten Lösungen angestellt sind.  $\text{S}_{\text{Am}}$ , resp.  $\text{S}_{\text{Hg}}$  bedeutet den Amalgam- resp. Hg-Strahl,  $\text{T}_{\text{Am}}$ , dass dieser ganz eintaucht.

Tabelle I.

## A. Zinkamalgam.

Lösung L Spec. Gew.	$\text{Hg} \text{L} \text{Zn}$ ←	$\text{Am} \text{L} \text{Zn}$ ←	$\text{Am} \text{L} \text{S}_{\text{Am}}$ →	$\text{Am} \text{L} \text{T}_{\text{Am}}$ →	$\text{Hg} \text{L} \text{S}_{\text{Hg}}$ ←	Rest (Am Hg) ←
$\text{ZnSO}_4$ 1,305	1,157	0,107	0,394	0,003	0,598	0,059
$\text{ZnSO}_4$ 1,433	1,167	0,091	0,316 bis 0,433 M.: 0,348	0,006	0,640	0,119 bis 0,003 M.: 0,087
$\text{ZnSO}_4$ 1,409	1,170	0,077	0,170 bis 0,281 M.: 0,246	0 bis 0,002	0,639	0,285 bis 0,174 M.: 0,209
$\text{ZnSO}_4$ 1,403	1,240	0,105	0,396	0,004 bis 0,006	0,709	0,027
$\text{MgSO}_4$ 1,040	1,108 bis 1,065	0,245	0,373	0,022	0,490 bis 0,564	0

## A. Zinkamalgal. (Fortsetzung.)

Lösung L Spec. Gew.	$\text{Hg} \text{L} \text{Zn}$	$\text{Am} \text{L} \text{Zn}$	$\text{Am} \text{L} \text{S}_{\text{Am}}$	$\text{Am} \text{L} \text{T}_{\text{Am}}$	$\text{Hg} \text{L} \text{S}_{\text{Hg}}$	Rest (Am Hg)
$\text{ZnSO}_4$ 1,403	—	0,084	0,391	0,006	—	ca. 0,05
$\text{MgCl}_2$ 1,090	1,026 bis 0,980	0,102	0,248	0,041	0,510	0,166 bis 0,130
$\text{ZnSO}_4$ 1,403	1,223	0,074	0,185	0,005	0,684	0,280
$\text{MgCl}_2$ 1,090	—	0,056	0,218	0,035	—	0,242 bis 0,194
$\text{ZnSO}_4$ 1,40	1,150	0,088	0,313	0,005	0,607	0,142
$\text{MgSO}_4$ 1,040	1,155	0,039	0,411	0,071	0,558	0,147
$\text{MgCl}_2$ 1,090	1,025	0,086	0,312	0,039	0,504	0,123
$\text{ZnSO}_4$ 1,315	1,224	0,028	0,044	0,004	0,681	0,471
$\text{MgSO}_4$ 1,042	1,162 bis 1,051	—0,008	+0,126	0,043	0,566 bis 0,542	0,480
$\text{MgCl}_2$ 1,097	1,009	0 bis +0,018	0,092	0,028	0,503	0,396
$\text{ZnSO}_4$	—	0,031	0,05	0,001		
$\text{MgSO}_4$	—	—0,050	0,089	0,032		
$\text{MgCl}_2$	—	+0,001	0,063	0,023		

Die sechs letzten Versuche beziehen sich auf etwa 0,1 procentiges Zinkamalgal.

## B. Cadmiumamalgal.

Lösung L Spec. Gew.	$\text{Hg} \text{L} \text{Cd}$	$\text{Am} \text{L} \text{Cd}$	$\text{Am} \text{L} \text{S}_{\text{Am}}$	$\text{Am} \text{L} \text{T}_{\text{Am}}$	$\text{Hg} \text{L} \text{S}_{\text{Hg}}$	Rest (Am Hg)
$\text{CdBr}_2$ fast conc. etw. sauer	0,557	0,137	—0,018	0	0,428 bis 0,406	0,010 bis 0,032
$\text{MgSO}_4$ 1,040	0,864	0,096 bis 0,111	0,043 bis 0,059	0	0,558	0,14
$\text{MgCl}_2$ 1,097	0,728 bis 0,735	0,104	0,043	0	0,504	0,077
$\text{CdBr}_2$	—	0,087	0	0	—	0,053
$\text{MgSO}_4$	—	0,071 bis 0,059	0,027	0 bis 0,006	—	0,214
$\text{MgCl}_2$	—	0,065	0,020	0,003	—	0,143

Meine frühere Ansicht, dass der Amalgamstrahl stets ladungslos sei, und dass demnach der übrig bleibende „Rest“ die Spannungsdifferenz  $\text{Am}|\text{Hg}$  bedeute, ist infolge des Verhaltens der Kraft  $\text{Am}|\text{L}|\text{S}_{\text{am}}$  bei wachsendem Metallgehalte sehr unwahrscheinlich. Ich verlasse sie und glaube, dass die Erscheinungen folgende Interpretation zulassen, oder vielmehr fordern:

Bei sehr geringem Gehalte an Metall ist der richtig justirte Strahl nahe ladungslos. Er erhält mit vermehrtem Metallgehalte wachsende Ladungen. Der ganz eingetauchte Strahl hat schon fast die volle Ladung, welche das Amalgam in diesen Electrolyten annehmen kann.

Die von der Unpolarisirbarkeit der Electroden ausgehende Ansicht der Hrn. Ostwald und Braun vermag nur das Verhalten stark metallhaltiger Amalgame in den Salzlösungen dieser Metalle zu erklären. Die Anschauung dieser Forscher, sowie die abweichende Warburg's erklärt nicht das ganz analoge Verhalten dieser Amalgame in anderen Salzlösungen.

Ich würde in Uebereinstimmung mit früher von mir vorgetragenen Erklärungsversuchen hierher gehöriger Erscheinungen zur Interpretation der Thatsachen annehmen, dass sich die electromotorische Kraft  $\text{Zn}|\text{L}$  oder  $\text{Cd}|\text{L}$  in sehr viel kürzerer Zeit, als diejenige  $\text{Hg}|\text{L}$  ausbildet. Während der mit dem Strahl in meinen Versuchen hergestellten Berührungszeiten, welche zur Hintanhaltung einer Ladung des Hg zu genügen scheinen, ladet sich das Zn. Da die Kraft  $\text{Am}|\text{L}|\text{S}_{\text{Am}}$  von der Flussgeschwindigkeit des Strahles innerhalb weiter Grenzen unabhängig ist,<sup>1)</sup> ist anzunehmen, dass die Zn-Theilchen in diesen Zeiten sich mit dem vollen Betrage ihrer Ladung versehen. Nimmt man dies an, so ist Alles verständlicher. Je Zn-haltiger das Amalgam, um so grösser ist der Ladungsbeitrag, welchen die an der Oberfläche vorhandenen Zn-Theilchen liefern.

Hiernach sind Versuche mit einer bedeutend grösseren Flussgeschwindigkeit der Strahle angezeigt. Sie auszuführen, fand ich nicht die Zeit.

1) Vgl. F. Paschen l. c. p. 203.

II. Einige vergleichende Bestimmungen der electromotorischen Kraft  $\text{Hg}|\text{L}$  mit der Strahlelectrode und dem Capillarelectrometer.

Die als „Strahlelectrode“ bezeichnete Modification der Tropfelectroden hat vor den von Hrn. Ostwald<sup>1)</sup> benutzten einige Eigenschaften voraus,<sup>2)</sup> welche zunächst eine eingehende Durchführung der oben angegebenen Aufgabe entbehrlich machten. Im Falle mässig concentrirter Schwefelsäurelösung fand ich früher eine befriedigende Uebereinstimmung der nach beiden Methoden gemessenen Kraft  $\text{Hg}|\text{L}$ . Weiter unten zu besprechende Erscheinungen legten die Vermuthung nahe, dass diese Uebereinstimmung nicht für alle Lösungen eine vollkommene zu sein braucht. In der That fand ich vereinzelt geringe Differenzen.

In den Versuchen diente dieselbe Grenzfläche  $\text{Hg}|\text{L}$  zu beiden verschiedenen Bestimmungen: erst zu derjenigen mit der Strahlelectrode, dann mit dem Capillarelectrometer, und schliesslich nochmals mit der Strahlelectrode. Gewöhnlich befand sich dabei das Quecksilber in einem Becherglase, und das vom Strahle abfliessende vereinigte sich mit ihm. Doch wurde auch meistens ausserdem noch eine  $\text{Hg}$ -Fläche benutzt, zu welcher keine Tropfen gelangten. Um zugleich das Niveau des Electrolyten constant zu halten, seine Menge aber möglichst zu beschränken, fand ich das Abflussgefäss Fig. 1 praktisch.

Ein 2,8 cm dickes und 9 cm langes Glasrohr  $ab$  endet unten in ein dünnes, 4 cm langes Röhrchen  $cd$ . Letzteres hat 2 mm lichten Durchmesser und bei  $d$  eine so feine Oeffnung, dass durch Capillarwirkung in ihm eine Quecksilbersäule von 1,5 bis 2 cm Höhe (bis  $d'$  reichend) immer, eine solche von über 3,5 cm Höhe (bis  $c$  reichend) aber nicht mehr getragen wird. Bei  $e$  befindet sich ein Ansatz für das  $\text{Hg}$ , auf dessen Fläche sich die Messung bezieht. Ein eingeschmolzener Platindraht  $p$  vermittelt die Leitung. Um etwaige Unregelmässigkeiten wahrzunehmen, kamen auch Röhrchen mit mehreren seitlichen Quecksilberflächen zur Verwendung. Ein Kork  $K$  trägt das Gefäss in einem Becherglase. Nach-

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

2) F. Paschen, Wied. Ann. 41. p. 42. 1890.

dem auf *e* und in *cd* Quecksilber gegeben ist, wird der Electrolyt etwa bis *f* eingegossen. Das vom Strahle abgeflossene Hg vereinigt sich mit demjenigen in *cd*. Letzteres

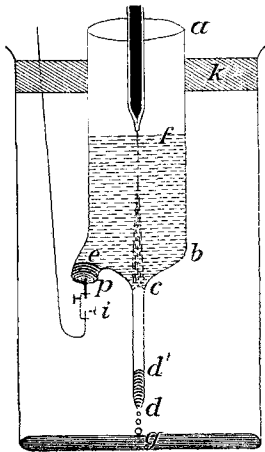


Fig. 1.

steigt bis *c* und fließt dann ab bis *d'* u. s. w. Da die nach *c* gelangenden Hg-Tröpfchen sehr fein sind, kann man das untere Röhrchen sehr enge (bis  $\frac{1}{2}$  mm) nehmen und erreicht dadurch eine hinreichende Constanz der Flüssigkeitsoberfläche *f*. In den Säure- und verdünnten Salzlösungen erwies sich dies als sehr zweckmässig; denn hier vereinigten sich die abgeflossenen Tröpfchen sehr bald mit der Hauptmasse des Quecksilbers. In einigen concentrirten Salzlösungen, sowie in KOH und NaOH aber trat dadurch eine Störung ein, dass die Tropfen sich nicht sofort mit der Hauptmasse ver-

einigten, sondern solange unvereinigt blieben, dass schliesslich in *cd* nur noch ein Conglomerat feiner Tröpfchen vorhanden war, und bei *d* dann auch Flüssigkeit mit herausgelangte. Am auffälligsten verhielt sich eine (saure) Lösung von  $\text{SnCl}_2$ , in welcher die Tröpfchen Tage lang unvereinigt blieben. Dies trat noch bei sehr starker Verdünnung der Zinnchlorürlösung ein. Abgesehen von solchen Fällen bietet die beschriebene Anordnung noch den Vortheil, dass man das abgeflossene Hg bei *g* im Becherglase völlig rein zum neuen Gebrauche wieder vorfindet. Nur muss man verhüten, dass das bei *d* abfliessende Hg durch Spritzen an die Metalltheile *i* verunreinigt wird, welche die Leitung zu dem Platindraht vermitteln, diese also firnissen, oder aus Eisen oder Platin herstellen. Noch zu einem später zu besprechenden Zwecke ist dies Abflussgefäss zu gebrauchen.

Die exacte Untersuchung konnte sich nur auf solche Electrolyte erstrecken, in welchen die Kraft  $\text{Hg}|\text{L}$  keiner beträchtlichen Veränderung unterliegt. Es kamen vor allem die Säuren und Salze der Halogene in Betracht, bei welchen

zwischen verschiedenen in derselben Lösung befindlichen Hg-Flächen sich keine bemerkenswerthen Differenzen zeigen, und welche keine Aenderung mit der Zeit aufweisen. Auf die Schärfe der einzelnen Bestimmungen sollte mehr Gewicht gelegt werden, als auf die Mannigfaltigkeit der Lösungen. Damit ferner im Capillarelectrometer keine Gasentwicklung störte, mussten die Säurelösungen stark verdünnt genommen werden. Ich bezeichne die Concentrationen wie Ostwald nach der Anzahl Liter, in welchen ein Gramm-Molecul enthalten ist.

Ostwald hat bei seinen Bestimmungen des Maximum der Oberflächenspannung die Verschiebungen des Meniscus an einer Ocularscale abgelesen. In der Meinung, dass es leichter sei zu beurtheilen, ob der Meniscus sich genau in seiner Nulllage befindet, resp. ihn möglichst genau stets auf dieselbe Marke einzustellen, als seine Verschiebung abzulesen, habe ich die ursprüngliche Lippmann'sche Methode der Einstellung durch Druckzugabe mit folgender Abänderung benutzt:

Die Einstellung geschieht nicht auf den Nullpunkt, der bei den Halogen-Electrolyten weiter zurücklag, sondern über ihn hinaus auf eine möglichst scharfe Marke nahe am Ende der Capillaren. Der höchste Druck, der dann bei der Einstellung vorkam, betrug ca. 500 mm Hg. Der Meniscus des 1,2 m hohen Capillarelectrometers befand sich in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vom specifischen Gewicht 1,19 nahe am Ende der Capillaren. Der im Folgenden bestimmte Einstellungsdruck setzt sich zusammen 1) aus dem Lippmann'schen „Compensationsdruck“, welcher den Meniscus auf seine Nulllage bringt; 2) aus einem Zusatzdrucke, der den Meniscus von der Nulllage auf die EinstellungsMarke bringt, und der in jeder Lösung proportional<sup>1)</sup> der jedesmaligen Oberflächenspannung des Meniscus ist. Oder: Der Einstellungsdruck unterscheidet sich von einem Lippmann'schen Compensationsdrucke um eine für jede Lösung additive Constante, nämlich um denjenigen Druck, welcher bei metallischer Verbindung des unteren Hg mit dem Meniscus diesen von der Nulllage auf die gewählte Marke bringt.

Dass diese Messungsweise exactere Resultate liefert, als die Ostwald'sche, glaube ich aus dem Grunde annehmen

---

1) F. Paschen, Wied. Ann. 39. p. 46. 1890.

zu dürfen, weil sich mit ihrer Hülfe leicht eine Eigenschaft der Curven fand, welche Hrn. Ostwald bei der grossen Sorgfalt seiner Messungen nicht hätte entgehen können. Es ist dies die Eigenschaft, dass keine der von mir untersuchten Curven genau symmetrisch zur Ordinate des Maximums liegt, sondern bei allen der Anstieg zum Maximum steiler ist, als der Abstieg. Die Abweichung von der Symmetrie war in allen Fällen so stark, dass ich die von Ostwald angegebene Methode der gleichen Einstellung entsprechend abändern musste, um nicht Fehler von häufig über 0,01 Volt zu begehen. Um die genannte Eigenschaft zu demonstrieren und die daraus sich ergebende Bestimmungsweise des Maximums selbst zu begründen, ist eine ausführliche Angabe reichlichen Beobachtungsmaterials nöthig, um so mehr, als Ostwald theoretische Gründe für eine Symmetrie anführt.

Zuerst eine Bestimmung mit allen Einzelheiten in der gemessenen Reihenfolge:

Unter den eingeschalteten electromotorischen Kräften e. K. in Dan. befinden sich die einzelnen abgelesenen Drucke in Millimetern Hg.

HCl = 10 l. Becherglas 1 Dan. = 1,0721 Volt. <sup>1)</sup>							
e. K. = 0,523	0,500	0,550	0,500	0,523	0,500	0,550	0,500
488,8	488,2	487,9	487,8	488,9	488,4	487,9	488,5
8,6	8,4	8,2	8,7	9,0	8,2	8,3	8,5
9,3	8,5	8,5	8,2	8,9	488,3	488,1	488,5
8,6	8,6	488,2	488,2	488,9			
8,0	488,4						
Mittel 488,7							
e. K. = 0,523	0,476	0,574	0,476	0,523	0,600	0,450	0,600
488,5	487,3	487,3	487,2	489,0	485,5	484,9	486,1
9,3	7,2	7,8	7,5		5,4	4,9	6,0
9,1	7,3	7,6	487,4		6,0	4,9	5,7
Mittel 489,0	487,3	487,5			485,6	484,9	485,9
e. K. = 0,650	0,400	0,650	0,70	0,523			
480,7	476,8	480,5	472,2	488,8			
0,7	6,9	0,2	2,5	9,0			
Mittel 480,7	6,6	0,7	2,4	9,0			
	476,8	480,5	472,4	488,9			

1) Meine fünf Clarkelemente, aus möglichst verschiedenen Materialien gefertigt, differirten um höchstens  $\frac{1}{2}$  mv. und änderten sich in einem Jahre nicht. Nach Abschluss meiner Arbeiten fand ich Gelegenheit, sie mit einem von der Physik. Techn. Reichsanstalt beglaubigten Clarkelement zu vergleichen. Ihre e. K. beträgt danach bei 15° C. 1,4358 Volt, während meinen sämtlichen Angaben die Zahl

1 Lat. Cl. = 1,4350 [1 - 0,038 (t - 15)] Volt zu Grunde liegt.

Wie man sieht, werden stets auf beiden Seiten des Maximums zwei solche Drucke bestimmt, welche nahe gleiche Werthe haben: und zwar erst einer auf der einen Seite, dann der zugehörige auf der anderen und schliesslich der erste noch einmal. Die so zusammengehörigen Gruppen sind durch Striche abgetheilt. Dazwischen liegen Bestimmungen des Maximaldruckes.

Die einzelnen Mittelwerthe differiren nur noch höchstens um 0,3 mm. Aus ihnen werden die Generalmittel gebildet.

e. K. = 0,400	0,450	0,476	0,500	0,523	0,550	0,574	0,600
476,8	484,9	487,4	488,4	488,7	488,2	487,5	485,6
		7,3	8,2	8,9	8,1		5,9
		487,4	8,3	9,0	488,2		485,8
e. K. = 0,65	0,70		8,5	9,0			
480,7	472,4		488,4	8,9			
0,5			± 0,048	488,9			
480,6				± 0,037			

Ich habe den wahrscheinlichen Fehler der Generalmittelwerthe verschiedentlich, wie hier für 0,500 und 0,523, berechnet. Er betrug stets weniger als 0,1 mm. Der mittlere Fehler eines einzelnen Mittelwerthes (einer Bestimmung) ergab sich aus solchen Sätzen im Durchschnitt zu 0,14 mm. Für Drucke in der Nähe des Maximums erstrebte ich durch Häufung der Beobachtungen eine Genauigkeit von etwa 0,1 mm.

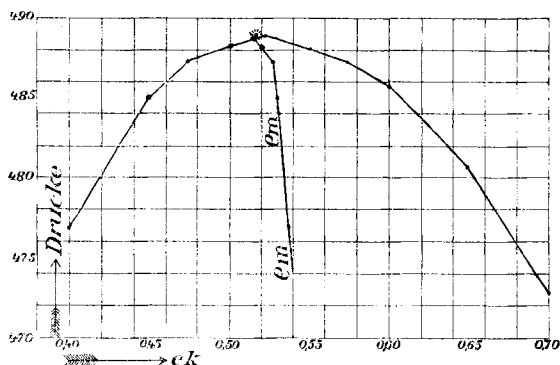


Fig. 2.

Die Generalmittelwerthe werden graphisch aufgetragen: die Drucke als Ordinaten, die e. K. als Abscissen Fig. 2. Nach geradliniger Verbindung der Punkte werden dann für

gleiche Drucke diessseits und jenseits des Maximum die zugehörigen e. K.  $e_1$  und  $e_2$  abgelesen und zwar stets nur in grösster Nähe der wirklich beobachteten Punkte. Wäre die Curve symmetrisch, so müssten die Mittel  $e_m$  aus je 2 zusammengehörigen Werthen  $e_1$  und  $e_2$  gleich sein und zwar die e. K. des Maximum bedeuten. Dies nahm Ostwald an. Unser Beispiel ergibt nun folgende Werthe:

Einst.-Dr.	$e_1$	$e_2$	$e_m$
476,8	0,400	0,673	0,537
485,0	0,452	0,607	0,530
487,4	0,476	0,575	0,526
488,2	0,490	0,550	0,520

In demselben Diagramm Fig. 2 und in etwas grösserem Maassstab auf Fig. 3 findet sich die Linie, welche die Werthe  $e_m$  verbindet. Ich glaube nun, dass aus den vorhandenen Beobachtungsdaten ein genauer Werth der e. K. des Maximum der Oberflächenspannung so zu gewinnen ist, dass diese Mittellinie in der gezeichneten Weise im Sinne ihrer letzten Richtung verlängert wird, bis sie die Linie des höchsten beobachteten Einstellungsdruckes, also hier 488,9 mm trifft. Für das Beispiel ergibt sich danach 0,516 Dan. als e. K. des Maximum, während nach der Ostwald'schen Weise durch Mittelnehmen der  $e_m$  0,528 herauskommen würde.

Die Messung mit der Strahlelectrode ergab mit derselben Anordnung  $\text{HCl} = 10\text{ l}$  im Becherglase, wobei also Tröpfchen zur gemessenen Hg-Fläche gelangten, vor der Messung im Capillarelectrometer für  $\text{Hg} | \text{HCl} | \text{S}_{\text{Hg}}$  den Werth 0,5166 Dan., nachher denjenigen 0,5173 Dan. In der Anordnung des oben beschriebenen Abflussgefässes fand sich mit gleicher Lösung der Werth 0,5144 Dan. In Fig. 1 und 2 findet sich der mit der Strahlelectrode gemessene Werth als Sternchen.

Es seien noch von einer Reihe, in welcher die Asymmetrie nicht so stark ist, aufgeführt 1) die zu jeder e. K. beobachteten einzelnen Mittelwerthe der Einstellungsdrucke sammt den aus ihnen gezogenen Generalmitteln. 2) Die Berechnung der Werthe  $e_m$  nach der aus den Generalmitteln gezeichneten Curve.

HCl = 100 l. 1 Dan. = 1,0692 Volt.

0,350	0,400	0,450	0,500	0,523	0,550	0,574
464,3	475,8	484,3	489,1	490,0	491,3	491,9
				0,4	1,4	1,9
				0,8	1,6	2,2
				490,4	1,6	1,9
0,600	0,624	0,650	0,700		491,5	1,5
491,8	491,7	490,4	486,6		± 0,046	1,6
1,9	1,0	0,6	6,6			1,8
1,6	491,4	0,3	486,6			491,8
1,7		490,4				± 0,059
2,2						
491,8						
± 0,071						
	0,750	0,80	0,85			
	480,5	472,6	462,7			
	0,5	2,7				
	480,5	472,7				

Einst.-Dr.	$e_1$	$e_2$	$e_m$
465,0	0,353	0,838	0,596
470,0	0,374	0,814	0,594
475,0	0,396	0,785	0,591
480,0	0,425	0,754	0,589
485,0	0,456	0,717	0,587
490,0	0,516	0,656	0,586
491,0	0,539	0,630	0,584

Die Curve der  $e_m$  trifft die Linie des Einstellungsdruckes 491,8 mm bei 0,582 Dan. Die Strahlelectrode gab im Becherglas die Werthe 0,5463 vorher und 0,5472 nachher, im Abflussgefäß 0,5478 Dan.

Dies ist ein Beispiel für den Fall, in welchem sicher eine Differenz zwischen den nach beiden Methoden gemessenen Werthen vorhanden ist.

In einigen weiteren Beispielen gebe ich nur die Berechnung der  $e_m$ .

HBr = 10 l. 1 Dan. = 1,0787 Volt.

Einst.-Dr.	$e_1$	$e_2$	$e_m$	
460	0,313	0,647	0,480	Strahlelectrode
465	0,332	0,620	0,476	
470	0,350	0,593	0,472	im gleichen } Becherglas } 2. Electrode im Abflussgefäß: 0,4574
475	0,375	0,559	0,467	
480	0,411	0,513	0,462	
482	0,437	0,481	0,459	
482,7	ergibt		0,458	

NaCl <sup>1)</sup> = 10 l.      1 Dan. = 1,0721 Volt.			
Einst.-Dr.	$e_1$	$e_2$	$e_m$
425	0,388	0,688	0,538
430	0,417	0,656	0,537
435	0,448	0,617	0,533
437	0,464	0,596	0,530
438	0,476	0,580	0,528
439	0,492	0,560	0,526
440	0,516	0,531	0,525
440,4	ergibt		0,522
KBr = 10 l.      1 Dan. = 1,0738 Volt.			
Einst.-Dr.	$e_1$	$e_2$	$e_m$
460	0,313	0,645	0,479
465	0,331	0,624	0,478
470	0,351	0,599	0,475
475	0,373	0,572	0,473
480	0,400	0,536	0,468
482	0,415	0,513	0,464
483	0,426	0,500	0,463
484,1	ergibt		0,461

Die zu den vier letzten Beispielen gehörigen Linien der  $e_m$  und die einiger weiterer Curven finden sich Fig. 3. Die mit der Strahlelectrode gefundenen Werthe sind als Sternchen aufgetragen.

Es ist zu bemerken, dass das charakteristische Verhalten der Werthe  $e_m$  auch in dem einen von Ostwald angeführten Beispiele<sup>2)</sup> vorhanden ist, ebenso in dem von den Hrn. Bichat und Blondlot gegebenen.<sup>3)</sup> Auch ihre Werthe  $e_m$  nehmen nach dem Maximum zu fortwährend ab.

Die Abweichung der Curven von der Symmetrie gibt zu folgender Erörterung Anlass:

Sei  $-E_m$  die e. K. des Maximum der Oberflächenspannung, unter deren Wirkung nach der Anschauung der Hrn. v. Helmholtz und Ostwald die Fläche Hg|L also ladungslos ist, so hat diese Fläche bei Einschaltung der e. K.  $-(E_m \pm \Delta E_m)$  die Ladung (dort vorhandene electromotorische Kraft)  $[\text{Hg}|L]^4) = \mp \Delta E_m$ , wenn keine Electrolyse eintritt, und die ganze Polarisation am Meniscus vorhanden ist, was

1) Um die Linie der  $e_m$  für diesen Electrolyt in der Fig. 3 aufzunehmen, sind sämtliche Einstellungsdrucke um 25 mm erhöht.

2) l. c. p. 589.

3) Bichat u. Blondlot, Zeitschr. f. Phys. Chem. 2. p. 98. 1888.

4) Durch die eckige Klammer soll angedeutet werden, dass die Fläche polarisirt ist.

hier vorausgesetzt wird. Ihr Betrag ist der gleiche dies- und jenseit des Maximum, ihre Richtung entgegengesetzt. Ist die Kraft der vorhandenen Ladung nach dem Hg hin gerichtet (Anstieg zum Maximum), so erweist sich die (negative) Oberflächenspannung kleiner (schwächere Depression, stärkere Dehnung der Oberfläche), als bei umgekehrter Richtung, aber gleicher Grösse dieser Kraft.

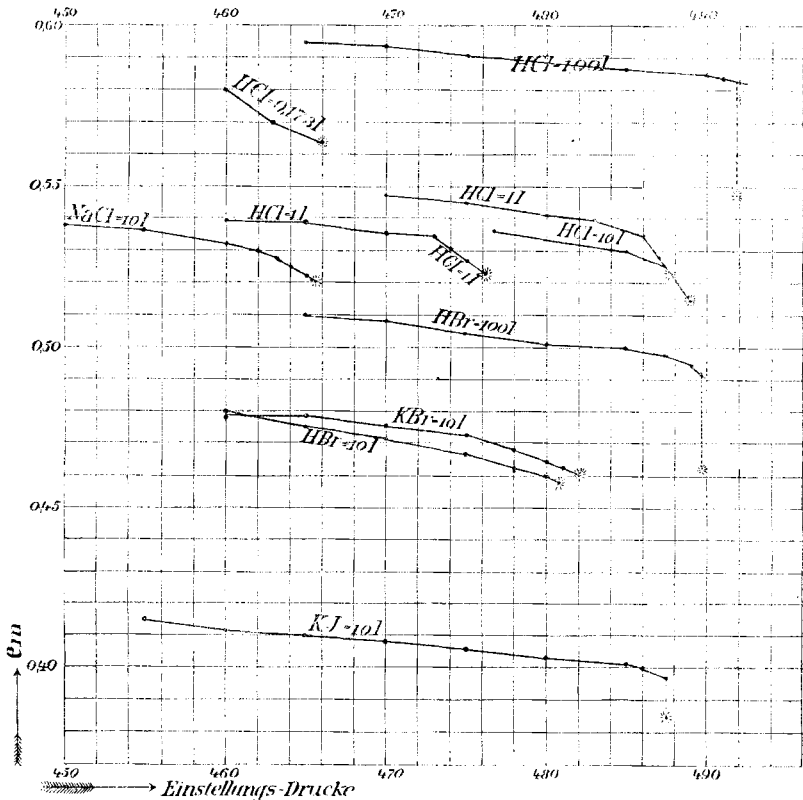


Fig. 3.

Unter der Annahme der Doppelschichten wäre sogar der Schluss zu ziehen, dass das Anion eine stärkere Dehnung der Grenzfläche hervorbringt als das Kation, wenn sie unter übrigens gleichen Verhältnissen als Belege der einen Fläche der Doppelschicht (die in beiden Fällen das gleiche Moment hat) dem Hg gegenüber liegen.

Man könnte an eine Verschiedenheit in den Dimensionen der Doppelschichten beider Fälle denken. Die aus dem Anion gebildete könnte eine grössere Dicke (Abstand der Condensatorbelege) haben. Die damit verbundene Verringerung der die Electricitätsmengen haltenden Anionen und folglich die Vergrösserung des Abstandes zwischen 2 von ihnen würde die erste Wirkung nicht völlig wieder aufheben, weil der mittlere Abstand zwischen 2 Anionen dabei langsamer abnähme, als die auf der Flächeneinheit befindliche Anzahl derselben. Die Capacität des Condensators hätte jenseit des Maximum höhere Werthe als diesseit. Nach der Larmor'schen Rechnung<sup>1)</sup> finde ich z. B. für  $\text{HBr} = 101$  als Verhältniss dieser Capacitäten ca. 14:9. Auch eine Verschiedenheit der Dielectricitätsconstanten wäre möglich. Eine ähnliche Erklärung deutet Ostwald<sup>2)</sup> für die Thatsache an, dass verschiedene Electrolyte für gleiche Ladungen  $\Delta E_m$  diesseit des Maximum verschiedene Abnahmen der Oberflächenspannung vom Maximum ergeben. — Man könnte ferner an eine verschiedene Grösse der Ionen denken, sodass die abstossende Wirkung der Anionen aufeinander infolge einer grösseren Wirkungssphäre eine grössere wäre.

Nimmt man keine statischen Ladungen der Ionen mit Electricität an, so begibt man sich vorläufig einer näheren Einsicht in den Mechanismus der Polarisation. Man kann dann aber für die Asymmetrie der Curven ebenfalls einen, wenn auch weniger speciell gefassten Grund angeben. Dass nämlich die dem Hg zunächst liegenden Theilchen in den zwei betrachteten Fällen chemisch verschieden seien, nehmen auch die Hrn. Exner und Tuma<sup>3)</sup> und J. Brown<sup>4)</sup> an.

Beginnt bei oder kurz nach der e. K. des Maximums der Oberflächenspannung schon eine dauernde Electrolyse, so ist der langsamere Abstieg der Curve in anderer Weise zu erklären, wie ich früher<sup>5)</sup> gezeigt zu haben glaube. Es befindet sich dann nicht mehr die ganze eingeschaltete e. K. —  $(E_m + \Delta E_m)$  als e. K. der Polarisation am Meniscus. Letz-

1) Larmor, Phil. Mag. (2) **20**. p. 426. 1885.

2) W. Ostwald, l. c. p. 599.

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

4) J. Brown, Phil. Mag. **28**. p. 384. 1889.

5) F. Paschen, Wied. Ann. **40**. p. 36. 1890.

terer hat also eine kleinere Ladung  $[\text{Hg}|\text{L}]$ , als  $\Delta E_m$ , während die Ladung vor dem Maximum für e. K.  $= -(E_m - \Delta E_m)$ , wo keine dauernde Electrolyse vorhanden ist, den vollen Betrag  $[\text{Hg}|\text{L}] = \Delta E_m$  aufweisen muss. Ausser den früher gegebenen augenfälligen Beispielen kann ich für diesen Fall aus meinen jetzigen bei Weitem genaueren Messungen das folgende beibringen.

In HCl vom specifischen Gewicht 1,096, also etwa  $= 0,1731$  zeigten sich schon bei längerer Einschaltung einer e. K.  $= -0,55$  Dan. Gasblasen; bei 0,65 Dan. erschienen dieselben schon so bald nach der Einschaltung dieser e. K., dass die Messung hier unterbrochen werden musste. Die gewonnenen Daten sind:

1 Dan.  $= 1,0762$  Volt.

Einst.-Dr.	$e_1$	$e_2$	$e_m$	4 verschiedene Strahlelectroden im gleichen Becherglas geben:
460	0,505	0,655	0,580	
463	0,524	0,616	0,570	0,5642
465	0,540	0,592	0,566	0,5667
465,8			0,564	0,5637
vgl. Fig. 3.				0,5674

Für 5,8 mm Druckabnahme folgt hier ein Wachsen der  $e_m$  um 0,016 Dan., während für die verdünnteren HCl-Lösungen und die meisten anderen jetzt untersuchten Electrolyte, wo selbst bei langer Einschaltung von 0,7 Dan. kein Gas erschien, für 5,8 mm Druckabnahme die  $e_m$  höchstens um 0,010 Dan. wuchsen.

Soweit ich sehe, wäre übrigens eine analoge Erklärung des asymmetrischen Verlaufes der Curven auch bei diesen Lösungen wenigstens nicht unmöglich. Es ist nicht bewiesen, dass die dauernde Electrolyse erst mit dem Beginne der sichtbaren Zerlegung des Electrolyten ihren Anfang nimmt. Es scheinen vielmehr einige Erscheinungen, unter anderen auch die noch kürzlich von Hrn. Arons<sup>1)</sup> beschriebenen und so gedeuteten darauf hinzuweisen, dass wenigstens ein geringer Grad von Electrolyse schon bei recht niedrigen Kräften eintreten kann; besonders scheint nach den Versuchen des Hrn. von Helmholtz<sup>2)</sup> absorbiertes Gas hierfür

1) L. Arons, Ber. Berl. Akad. 28. p. 969. 1890; Wied. Ann. 41. p. 473. 1890.

2) H. von Helmholtz, Wiss. Abh. 1. p. 823. 1882.

günstig zu sein. Dann wird aber voraussichtlich nicht mehr der ganze Betrag der eingeschalteten electromotorischen Kraft als e. K. der Polarisation am Meniscus wieder auftreten. Die Asymmetrie der Curven bedeutete dann, dass ein um so geringerer Betrag der eingeschalteten electromotorischen Kraft als e. K. der Polarisation wieder auftritt, je grösser die erstere ist: einen Satz, der im Falle bereits begonnener sichtbarer Electrolyse wohl anerkannt wird.

Dieselbe Wirkung würde eintreten, wenn auch an der grossen unteren Hg-Fläche des Capillarelectrometers eine Polarisation aufträte, welche nur sehr schwach zu sein brauchte, aber mit wachsender polarisirender Kraft zunähme.

Wenn aus solchen Gründen nicht die ganze eingeschaltete e. K. als Polarisation am Meniscus wieder aufträte, so müsste die e. K.  $\text{Hg}|\text{L}|$  Strahlelectrode kleiner ausfallen, als die im Capillarelectrometer gemessene e. K. des Maximum der Oberflächenspannung. Denn, um im Capillarelectrometer die e. K.  $\text{Hg}|\text{L}|$  zu neutralisiren, ist nach dieser Annahme eine polarisirende Kraft von entgegengesetzter Richtung, aber etwas grösserem numerischen Betrage nöthig, als die e. K.  $\text{Hg}|\text{L}|$ , die mit der Strahlelectrode gemessen wird.

Eine solche Differenz habe ich u. a. mit Sicherheit nur für die zu 100l verdünnten Säurelösungen HCl und HBr constatiren können, aber nicht für die concentrirteren, wo es unter der gegebenen Deutung eher zu erwarten wäre.

In der folgenden Tabelle (p. 585) finden sich die Resultate der an 15 Lösungen vorgenommenen Vergleichung der Strahlelectrode und des Capillarelectrometers. Alle Zahlen sind Volt.

Für diejenigen Lösungen, für welche auch von Ostwald Bestimmungen vorliegen, habe ich auch nach der von ihm benutzten Methode die e. K. des Maximum berechnet. Das Resultat fällt natürlich je nach den Werthen  $e_m$ , welche man dabei berücksichtigt, verschieden aus. Ich habe in möglichst engem Anschlusse an das von Ostwald<sup>1)</sup> gegebene Beispiel drei bis vier Werthe  $e_m$  dazu benutzt, von denen der dem Maximum entfernteste aus zwei Kräften  $e_1$  und  $e_2$  gewonnen ist, welche sich um ca. 0,25 Dan. unterscheiden.

1) Ostwald, l. c. p. 589.

Lösung	HCl = 0,173 l	HCl = 1 l	HCl = 1 l andere Lös.	HCl=10 l	HCl = 100 l
Capillarel.	0,607	0,560	0,561	0,553	0,622
im Bechergl.	0,6072	0,5605	0,5614	0,5539	0,5857
	100	24	44	46	51
	067	12	34		
	108				
Strahlelectr. i. Abflussgef.	—	0,557 bis 0,561	0,5626 10	0,5514 16	0,5857 73 41
Differenz . .	—	—	—	—	0,037

Lösung	NaCl = 10 l	HBr = 0,9833 l	HBr=10 l	HBr=100 l	KBr = 0,4016 l
Capillarelcc- trometer	0,560	0,501	0,494	0,528	0,472 0,476
im Bechergl.	0,5571	0,4873	0,4934	0,4964	0,4701
	87	0,4908	44	60	18
	91		47		41
Strahlelectr. i. Abflussgef.	0,5573	0,4898	0,4929		0,4726
	74	98	25	0,4964	19
		78			44
Differenz . .	—	0,010	—	0,032	—

Lösung	KBr=1 l	KBr=10 l	KBr=100 l	HJ=10 l	KJ=10 l
Capillarel.	0,488	0,494	0,509	0,436	0,426
im Bechergl.	0,4763	0,4925	0,5003	0,4121	0,4128
	59	50 49	01	17	20
Strahlelectr. i. Abflussgef.	0,4828	0,4932	0,5053		
	39	29	57	0,4102	0,4121
Differenz . .	0,012 bis	—	0,009 bis		
	0,004		0,003	0,024	0,014

Berechnung der e. K. des Maximums nach Ostwald's Methode:

Lösung:	HCl=1 l	= 10 l	= 100 l	HBr=1 l	= 10 l	= 100 l	HJ=10 l
Ostwald	0,572	0,576	0,630	0,497	0,517	0,540	0,425
Paschen	0,576 0,574	0,566	0,627	0,511 <sup>1)</sup>	0,502	0,536	0,449

Die trotz der Verschiedenartigkeit der Materialien vorhandene recht leidliche Uebereinstimmung beweist, dass man

1) Die Lösung war etwas verdünnter.

es bei diesen Electrolyten mit ziemlich genau festzulegenden Werthen zu thun hat.

Bei fünf Lösungen liefert die Strahlelectrode sicher kleinere Werthe als das Capillarelectrometer, nämlich bei:

HCl = 100 l	HBr = 0,9833 l	HBr = 100 l	HJ = 10 l	KJ = 10 l
Differenz = 0,037	0,010	0,032	0,024	0,014 Volt.

Die Lösung HJ war durch freies Jod röthlich gefärbt. Die Färbung verschwand bei längerem Fliessen, indem sich Quecksilberjodür (?) bildete. Bei Anwesenheit von freiem Jod erwies sich der Strahl merkwürdig unruhig. Ausserdem erschien im Capillarelectrometer bei längerer Einschaltung von über 0,4 Dan. Gas, sodass auf Messungen in dieser Säure nichts zu geben ist. Auch die Säure HBr hielt äusserst wenig freies Brom. Bei der Concentration 0,9833 l traten im Capillarelectrometer bei 0,60 Dan. geringe Störungen durch Haften des Meniskus ein. Gas ist hier jedoch nicht mit Sicherheit beobachtet. Die KJ-Lösung ist aus dem Grunde nicht beweisend, da das übrigens sehr reine Salz ziemlich stark, wahrscheinlich durch den Sauerstoff der vom Strahl mitgerissenen Luft zersetzt wird. Das Jod findet sich unten als HgJ (?) vor. Das entstehende Alkali ist leicht durch Lackmus in der Lösung nachzuweisen. Geringe Störungen traten auch bei KBr-Lösungen ein. Im Becherglase ergab z. B. die Strahlelectrode in KBr = 1 l sofort nach ihrer Ingangsetzung etwas grössere Werthe, als nach längerem Fliessen; im Abflussgefäss wurde solches nicht beobachtet. Die geringen Differenzen bei diesen Lösungen, halte ich daher nicht für sicher constatirt.

Es bleiben somit von den fünf Ausnahmen die beiden HCl = 100 l und HBr = 100 l, gegen welche sich nur sagen lässt, dass die Aenderungen des Druckes in der Nähe ihrer Maxima geringere sind, als bei den concentrirteren Lösungen, sodass die Sicherheit der capillarelectrischen Bestimmung nicht ganz so gross ist, als bei jenen.

### III. Electromotorische Kraft Metall | Electrolyt.

Durch die vorhergehenden Auseinandersetzungen, welche u. a. die Berichtigung einer kleinen Ungenauigkeit der Ostwald'schen Methode zum Zweck haben, kann das Verdienst der

Ostwald'schen Arbeit natürlich ebensowenig geschmälert werden, wie durch die von mir früher vorgenommene Erörterung der Unvollkommenheiten, welche den von Ostwald zuerst für die Praxis construirten Tropfapparaten noch anhafteten. Sollte die Zukunft bestätigen, dass man auf diesem Wege die Kenntniss einfacher electromotorischer Kräfte gewinnt, so wird dieser von Hrn. von Helmholtz theoretisch und von Hrn. Ostwald daraufhin praktisch gebahnte Weg zur Lösung der wichtigsten Fragen des Galvanismus führen können.

Die Versuche Ostwald's in dieser Richtung beschäftigten sich mit dem in der Ueberschrift bezeichneten Gegenstand und behandeln denselben für einige Säurelösungen.

Der Mangel an Genauigkeit beeinträchtigt die von ihm gewonnenen Resultate nicht, da die hier aus anderen Gründen vorkommenden Fehler in den meisten Fällen diejenigen der Methode übertreffen.

Ich habe eine kleine Ergänzung zu diesen Resultaten liefern wollen, indem ich die Electrolyten in der Weise auswählte, dass das Anion stets das gleiche bleibt, nur das Kation variirt. Die Arbeit hat leider nicht soweit geführt werden können, wie es beabsichtigt war; doch genügen die bereits gewonnenen Resultate, um das zu beweisen, was zu erwarten ist, nämlich, dass für die einfache Kraft  $M|L$  nur das Anion entscheidend ist, das Kation vielleicht gar keinen, jedenfalls aber nur sehr geringen Einfluss hat.

Als Metalle dienten nur Hg, amalg. Zn, zwei verschiedene Cd-Drähte, zwei verschiedene Pb-Streifchen, alle chemisch ziemlich rein. Das Cd und Pb waren blank geschmirgelt und wurden wie das Zn vor jedem Versuche mit destillirtem Wasser gespült und mit Fliesspapier getrocknet. Oefter blieben sie vor der Messung längere Zeit in der gleichen Lösung.

Nachdem in dem oben beschriebenen Abflussgefäss die e. K.  $Hg|L$  bestimmt war, liess man den Hg-Strahl aussetzen, <sup>←</sup>hängte das zu messende Metall  $M$  hinein und bestimmte die e. K.  $Hg|L|M$ . Da stets solche Lösungen <sup>←</sup>genommen wurden, in welchen sich die e. K.  $Hg|L$  nicht stark

veränderte, und meistens solche, welche die benutzten Metalle nicht stark angriffen, so war es auf diese Weise leicht, Aenderungen der e. K.  $M|L^1)$  zu verfolgen. Gewöhnlich lieferte denn auch die Messung der e. K.  $Hg|L|M$  nach 10 Minuten andere Werthe, als kurz nach dem Einsetzen des M. In der Tabelle weiter unten finden sich die nach 10 resp. 15 Minuten beobachteten Werthe. Ein  $>$  vor der Zahl bedeutet, dass ihr numerischer Betrag in dieser Zeit gewachsen ist. Nach 10 Minuten war die weitere Aenderung meistens nur unbedeutend. Bisweilen trat erst ein Wachsen und dann eine Wiederabnahme ein, oder umgekehrt. Das erstere ist im ersten ausführlichen Beispiel durch ein  $\cong$  angedeutet, wo sich also das untere Zeichen auf die letzte Veränderung bezieht.

Zum Schlusse eines Beobachtungssatzes wurde die e. K.  $Hg|L$  wieder bestimmt, und der Messungssatz wiederholt, wenn sich diese verändert hatte. Auch wurden zur Ermittelung der Genauigkeit der Zahlen an verschiedenen Tagen mit neu bereiteten Lösungen einige Reihen wiederholt. Von diesen sei ein ausführliches Beispiel gegeben. Alle Zahlen bedeuten Volts. Die eingeklammerten Zahlen unter  $Hg|L$  bedeuten die am Schlusse des Beobachtungssatzes gewonnenen. Sie zeigen meistens eine kleine Abnahme, welche auf eine Verunreinigung der Lösung durch den Angriff der Metalle zurückzuführen ist. Beim Mittel  $Hg|L$  sind sie nicht berücksichtigt, wohl aber bei der Berechnung der e. K.  $L|M$ .

Die Werthe  $Hg|L|M$  sofort nach dem Einsetzen der Metalle, waren im bezeichneten Sinne um Beträge bis 0,02 Volt verschieden von den angegebenen. Verschiedene Stücke des gleichen Metalles lieferten mit Ausnahme des amalgamirten Zn aber noch stärker abweichende Werthe.

---

1) Die Messungen ergeben unter der Voraussetzung der Ladungslosigkeit des Strahles nur die Summe  $M|L + Hg|M$ , deren letztes Glied wir, wie Ostwald, vernachlässigen zu können glauben.

HCl = 1 l.

Hg   L	Hg   L   Zn	L   Zn	Hg   L   Cd <sub>1</sub>	L   Cd <sub>1</sub>	Hg   L   Cd <sub>2</sub>	Datum
0,561 (0,559)	> 1,109	0,548			> 0,807	11/1.
0,559	> 1,123	0,564	> 0,818	0,260	> 0,814	14/1.
(0,556)	≅ 1,138	0,579	> 0,827	0,269	≅ 0,805	
0,558 (0,553)	1,126	0,568	> 0,813	0,256	> 0,791	16 1.
0,561 (0,560)	1,127	0,566				18/1.
0,560 (0,560)	> 1,124	0,564	< 0,786	0,226	> 0,806	28/1.
0,561 (0,560)	> 1,101	0,540	> 0,822	0,261	> 0,783	12 3.
0,560	> 1,121	> 0,560	> 0,813	> 0,254	> 0,801	Mittel

L   Cd <sub>2</sub>	Hg   L   Pb <sub>1</sub>	L   Pb <sub>1</sub>	Hg   L   Pb <sub>2</sub>	L   Pb <sub>2</sub>	Datum
0,247	> 0,483	— 0,076			11/1.
0,256	> 0,490	— 0,067	> 0,538	— 0,018	14/1.
0,247	> 0,495	— 0,062	≅ 0,556	0	
0,234	> 0,494	— 0,060	> 0,536	— 0,017	16 1.
0,246	> 0,487	— 0,073	> 0,543	— 0,017	28/1.
0,223	> 0,533	— 0,027	> 0,535	— 0,025	12/3.
> 0,242	> 0,497	— < 0,061	> 0,542	— < 0,015	Mittel

In der Tabelle p. 590—591 finden sich Mittelwerthe aus allen Messungen in Volt. Wo Zahlen von Ostwald vorliegen, sind sie zum Vergleiche mit angeführt.

Die beiden letzten Lösungen sind nur mit aufgeführt, um die Variabilität der Kräfte in den SO<sub>4</sub>-Electrolyten hervortreten zu lassen. In H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> = 2 l trat ausserdem eine so starke Auflösung der Metalle ein, dass die e. K. Hg | L hier nachher um ca. 0,1 Volt gefallen war.

Um die oben ausgesprochene Gesetzmässigkeit zu zeigen, kann die Zusammenstellung (p. 592) der Chloreelectrolyte dienen.

Bei gleicher Anzahl im Liter gelöster Chloräquivalente ergeben sich nahe gleiche Werthe für jedes Metall. Die Uebereinstimmung ist bei grösseren Verdünnungen im allgemeinen eine bessere. Für das Hg, welches wegen der Constanz in diesen Electrolyten wohl am beweiskräftigsten ist, liegen die Differenzen bei starken Verdünnungen vielfach innerhalb der hier möglichen Fehlergrenzen. Die Zahlen

## Messungen Metall | Electrolyt.

Lösung	Hg   L ←	Hg   L   Zn ←	L   Zn ←	Hg   L   Cd ←	L   Cd ←	Hg   L   Pb ←	L   Pb ←
HCl = 1 l = 10 l = 100 l	0,560	> 1,121	> 0,560	> 0,807	> 0,248	> 0,520	- < 0,038
	0,551	> 1,159	> 0,610	> 0,820	> 0,272	> 0,553	+ > 0,006
	0,584	> 1,224	> 0,643	> 0,823	< 0,242	> 0,599	+ > 0,018
	0,529	(1,113)	0,584	(0,808)	0,279	(0,537)	+ 0,008
	0,525	(1,177)	0,652	(0,807)	0,282	(0,558)	+ 0,033
HCl = 10 l = 100 l	0,553	(1,229)	0,676	(0,825)	0,272	(0,596)	+ 0,043
	0,524	> 1,048	> 0,525	< 0,784	< 0,260	> 0,554	> + 0,030
	0,539	> 1,086	< 0,547	> 0,789	> 0,249	= 0,550	= + 0,011
	0,553	> 1,128	> 0,575	0,804	0,251	> 0,628	+ > 0,075
	0,584	< 1,106	< 0,523	> 0,824	> 0,240	> 0,574	+ > 0,090
NaCl = 0,239 l = 1 l = 10 l = 100 l	0,562	1,078	0,521	> 0,816	> 0,262	> 0,540	- < 0,009
	0,556	1,070	0,512	0,822	0,266	> 0,623	+ > 0,068
	0,557	< 1,098	< 0,541	0,825	0,268	> 0,634	+ > 0,077
	0,590	< 1,147	< 0,557	0,857	0,268	> 0,649	+ > 0,060
	0,546	> 1,071	> 0,525	0,798	0,252	> 0,573	+ > 0,027
MgCl <sub>2</sub> = 0,971 l = 1 l = 2 l = 20 l = 200 l	0,547	> 1,078	> 0,531	> 0,824	> 0,277	> 0,594	+ > 0,047
	0,548	> 1,145	> 0,598	0,805	0,258	> 0,627	> 0,079
	0,580	> 1,095	> 0,516	> 0,825	> 0,245	> 0,646	> 0,066
	0,562	> 1,075	> 0,512	> 0,822	> 0,259	0,569	+ 0,007
	0,555	> 1,108	> 0,554	> 0,804	> 0,249	0,589	- 0,016
BaCl <sub>2</sub> = 0,809 l = 2 l = 20 l = 200 l	0,553	> 1,136	> 0,583	> 0,831	> 0,281	< 0,617	+ < 0,064
	0,586	> 1,152	> 0,566	0,826	0,240	> 0,706	+ > 0,121
	0,503	0,894	0,393	< 0,670	< 0,175	> 0,402	- < 0,086
	0,490	> 0,913	> 0,423	> 0,391	> 0,202	> 0,400	- < 0,089
	0,493	> 1,060	> 0,367	> 0,730	> 0,238	> 0,442	- < 0,051
HBr = 1 l = 10 l = 100 l	0,496	> 1,106	> 0,610	> 0,742	> 0,246	> 0,466	- < 0,029
	0,489	(0,955)	0,496	(0,679)	0,220	(0,397)	- 0,062
	0,470	(1,053)	0,583	(0,714)	0,244	(0,445)	- 0,025
	0,478 ?	(1,101 ?)	0,623	(0,696 ?)	0,218	(0,469 ?)	- 0,009
	0,488 ?	(1,111 ?)		(0,706 ?)		(0,479 ?)	

Lösung	Hg   L ←	Hg   L   Zn ←	L   Zn ←	Hg   L   Cd ←	L   Cd ←	Hg   L   Pb ←	L   Pb ←	
KBr = 0,402 l = 1 l = 10 l = 100 l	0,474 0,483 0,493 0,505	<0,871 >0,920 <0,915 <1,001	<0,399 >0,441 <0,422 <0,496	>0,675 >0,664 >0,660 >0,689	>0,203 <0,186 <0,167 >0,183	>0,419 >0,459 >0,526 >0,552	-<0,054 -<0,018 +>0,033 +>0,046	
IJ = 10 l = 100 l = 1000 l	>0,411 0,417 0,386	>0,837 >0,932 0,967	>0,427 >0,515 >0,584	0,528 >0,576 >0,598	0,117 >0,159 >0,214	<0,198 >0,317 0,333	->0,213 -<0,101 -<0,051	Paschen
IJ = 10 l = 100 l = 1000 l	0,394 0,409	(0,842) (0,938)	0,448 0,529	(0,514) (0,575)	0,120 0,166	(0,258) (0,320)	-0,136 -<0,089	Ostwald
KJ = 0,795 l = 1 l = 10 l = 100 l = 1000 l	0,400 0,400 0,412 0,386	>0,649 >0,634 0,720 <0,781	>0,250 >0,233 0,308 <0,369	>0,512 >0,513 0,522 <0,531	>0,113 >0,113 0,110 <0,120	0,250 >0,258 >0,319 >0,353	-0,150 -<0,141 -<0,092 -<0,056	
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = 2 l = 20 l = 200 l	0,818 bis 0,853 (0,701) 0,797 bis 0,824 (0,817)	>1,470 >1,492	>0,653 >0,668	>1,097 >1,105	>0,319 >0,284	>0,816 0,776	+>0,089 -<0,043	Paschen
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = 2 l = 20 l = 200 l	0,818 bis 0,834 (0,825) 0,813 0,781	1,503 (1,479) (1,489)	0,668 0,666 0,708	>1,095 (1,085) (1,084)	>0,261 0,272 0,303	<0,710 (0,902) (0,892)	->0,126 +>0,059 +>0,111	Ostwald
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> = 2,152 l = 20 l = 200 l	0,783 0,670 bis 0,734 0,700 bis 0,745 0,720 bis 0,743	<1,483 <1,288 <1,308 <1,304	0,700 <0,618 <0,873 <0,592	0,957 <0,609 <0,966	0,297 <0,274 <0,252	>0,775 >0,805 >0,825	+>0,105 +>0,105 >0,106	

## Zusammenstellung der Chloreelectrolyte.

Lösung	Hg L	Hg L Zn	L Zn	Hg L Cd	L Cd	Hg L Pb	L Pb
HCl = 1 l	0,560	>1,121	>0,560	>0,807	>0,248	>0,520	— <0,038
KCl = 1 l	0,539	<1,086	<0,547	>0,789	>0,249	0,550	0,011
NaCl = 1 l	0,556	1,070	0,512	0,822	0,266	>0,623	>0,068
MgCl <sub>2</sub> = 2 l	0,547	>1,078	>0,531	>0,824	>0,277	>0,594	>0,047
BaCl <sub>2</sub> = 2 l	0,555	>1,108	>0,554	>0,804	>0,249	0,539	— 0,016
Grösste } Differenz }	0,021	0,051	0,048	0,035	0,029	0,103	0,109
HCl = 10 l	0,551	>1,159	>0,610	>0,820	>0,272	>0,553	>0,006
KCl = 10 l	0,553	>1,128	>0,575	0,804	0,251	>0,628	* >0,075
NaCl = 10 l	0,557	<1,098	<0,541	0,825	0,268	>0,634	>0,077
MgCl <sub>2</sub> = 20 l	0,548	>1,145	>0,598	0,805	0,258	>0,627	>0,079
BaCl <sub>2</sub> = 20 l	0,553	>1,136	>0,583	>0,834	>0,281	<0,617	<0,064
Grösste } Differenz }	0,009	0,061	0,069	0,030	0,030	0,081	0,073
HCl = 100 l	0,584	>1,224	>0,643	<0,823	<0,242	>0,599	>0,018
KCl = 100 l	0,584	<1,106	<0,523	>0,824	>0,240	>0,674	>0,090
NaCl = 100 l	0,590	>1,147	>0,557	0,857	0,268	>0,649	>0,060
MgCl <sub>2</sub> = 200 l	0,580	>1,095	>0,516	>0,825	>0,245	>0,646	>0,066
BaCl <sub>2</sub> = 200 l	0,586	>1,152	>0,566	0,826	0,240	>0,706	>0,121
Grösste } Differenz }	0,010	0,129	0,127	0,034	0,028	0,107	0,103

dieses Metalles nehmen mit der Verdünnung im allgemeinen bei Säuren bis zu ca. 10 l ab und dann schneller wieder zu, bei Salzen wachsen sie bis zu etwa 10 l langsamer, dann schneller. Von 10 l an fallen die Werthe für die Salze mit denen der zugehörigen Säure zusammen.

## e. K. Hg|Anion:

Chlor			Brom			Jod		
= 1 l	10 l	100 l	= 1 l	10 l	100 l	= 10 l	100 l	1000 l
HCl = 0,560	0,551	0,584	HBr =			IJ =		
KCl = 0,539	0,553	0,584	0,490	0,493	0,496	0,411	0,417	0,386
NaCl = 0,556	0,557	0,590	KBr =			KJ =		
$\frac{1}{2}$ (MgCl <sub>2</sub> ) = 0,547	0,548	0,580	0,483	0,493	0,505	0,412	0,412	0,386
$\frac{1}{2}$ (BaCl <sub>2</sub> ) = 0,553	0,553	0,586	M.: 0,487	0,493	0,501	0,412	0,415	0,386
Mittel	0,552	0,585						

Auf die starke Wirkung sehr geringer Mengen Jod hat Ostwald bereits hingewiesen. Hinweise auf die demonstrierte Gesetzmässigkeit finden sich ferner bei mehreren Beobachtungen, u. a. bei Ostwald und noch neuerdings auf Grund sehr ausführlicher Beobachtungen bei den Hrn. A. Ober-

beck und J. Edler.<sup>1)</sup> Aber so übereinstimmende Werthe, wie die e. K.  $\text{Hg}|\text{L}$  in meinen Versuchen ergab, sind von ihnen, wie von mir für andere Metalle nicht erhalten.

Im Hinblick auf diese Thatsachen ist es wenig wahrscheinlich, dass eine von Hrn. F. Braun<sup>2)</sup> über Tropfelectroden geäußerte Ansicht der Wirklichkeit entspricht. Die Differenz  $\text{Hg}|\text{Electrolyt}|\text{Tropfelectrode}$  soll daher stammen, dass das tropfende Hg durch einen *molecularen Strom* (den Ladungsstrom, der die Spannungsdifferenz  $\text{Hg}|\text{L}$  aufzurichten strebt) electrolytisch mit dem Kationenmetall überzogen (amalgamirt) wird. Danach müsste gerade das Kation des Electrolyten bei diesen Erscheinungen die Hauptrolle spielen. Ostwald hat bereits in einem Referate über Braun's Arbeit auf diesen Widerspruch mit den Thatsachen hingewiesen.

#### IV. Ueber die Warburg'sche Activität des Sauerstoffes an Electroden.

Die von Viard<sup>3)</sup> zuerst beobachteten und von Warburg<sup>4)</sup> neuerdings in ihren Gesetzmässigkeiten studirten Erscheinungen an „Luftelementen“ sind in der ihnen von Warburg gegebenen Deutung insofern interessant, als diese Interpretation es unternimmt, wenigstens einen Theil der electromotorischen Kraft auf chemische Vorgänge zurückzuführen. Vom Metall der Electrode geht nach Warburg in jedem Electrolyten unter der Mitwirkung des absorbirten Sauerstoffes etwas in Lösung. Es bildet sich in nächster Umgebung der Electrodenoberfläche eine vom Electrolyten verschiedene Salzlösung, deren Kation vom Electrodenmetall, deren Anion vom Electrolyten geliefert wird. Dadurch wird in allen beobachteten Fällen das Metall positiver gegenüber dem Electrolyten. Die Auflösung des Metalls der Electrode zeigt Warburg durch Schüttelversuche für Hg in  $\text{MgSO}_4$  und HCl.

Da ich kürzlich Gelegenheit hatte, die Warburg'schen

1) A. Oberbeck u. J. Edler, Wied. Ann. **42**. p. 209. 1891.

2) F. Braun, Wied. Ann. **41**. p. 458. 1890.

3) Viard, Ann. de chim. et de phys. (3) **36**. p. 129. 1852.

4) E. Warburg, Wied. Ann. **38**. p. 320. 1889.

Anschauungen zur Erklärung einiger Erscheinungen heranzuziehen<sup>1)</sup>, suchte ich mich über die hierher gehörigen That- sachen durch eigene Versuche zu informiren. Ausserdem bieten die „Luftelemente“ ein Mittel, die Variabilität der oben bestimmten e. K. innerhalb gewisser Grenzen kennen zu lernen. Meine Luftelemente weichen von denen War- burg's etwas ab. Eine 50 bis 70 cm lange Glasröhre *abc* erhält in der Fig. 4 gezeichneten Weise einen Glasballon *K*

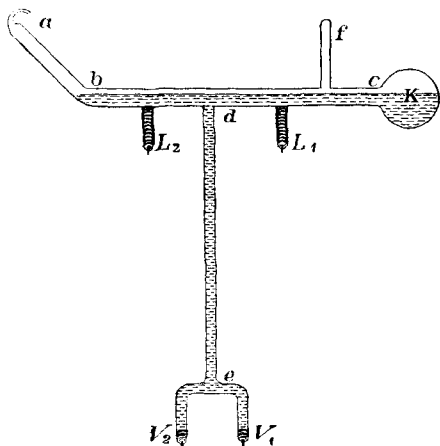


Fig. 4.

zum Kochen des Elec- trolyten, der bei *f* ein- gefüllt wird.  $L_1$  und  $L_2$  sind Ansätze mit ein- geschmolzenem Pt- Draht. Die angeblasene 70 cm lange und inwen- dig 6 mm dicke Röhre *de* endet in zwei eben- falls mit Pt-Draht ver- sehene Electroden  $V_1$  und  $V_2$ . Die letzteren werden Vacuum-, die ersteren  $L_1$  und  $L_2$  Luftpole. In einem zweiten und drit-

ten Rohre waren je drei Electrodenansätze vorhanden. Nur die Versuche mit Hg und Amalgamen will ich im Folgen- den beschreiben.

Zunächst wird das Hg durch *a* oder *f* eingebracht und so auf die Ansätze vertheilt, dass es  $L_1$  und  $L_2$  in der ge- zeichneten Weise ganz (bei einigen meiner Versuche nur theilweise) erfüllt und bei  $V_1$  und  $V_2$  jedenfalls die Pt-Drähte ganz überdeckt. Dann wird der Electrolyt unter einer ent- sprechenden Neigung des Rohres durch *f* in *K* eingegossen, und *f* abgeschmolzen. Nachdem nun *a* an eine Wasser- strahlluftpumpe angesetzt ist, wird der Electrolyt in *K* genau in der Warburg'schen Weise durch gelindes Erhitzen unter seinem Dampfdrucke 20 bis 30 Minuten ausgekocht. Nach-

1) F. Paschen, Wied. Ann. 41. p. 828. 1890.

dem die Röhre dann unter beständigem Kochen der Flüssigkeit bei  $a$  abgeschmolzen ist, wird der Electrolyt über die 4 resp. 6 Electroden gegossen und dort nochmals durch Erhitzen derselben gekocht und zwar besonders sorgfältig bei  $V_1$  und  $V_2$ . Darauf wird das Rohr an einen vor starken Erschütterungen geschützten Platz gesetzt und so geneigt, dass die Flüssigkeit in der gezeichneten Weise das Rohr  $bc$  halb erfüllt, also die Electroden sämtlich mit einander leitend verbindet, das Rohr  $ab$  aber nicht absperirt. Nun werden in regelmässigen Intervallen die Potentialunterschiede der Electroden mit dem Capillarelektrometer ermittelt. Zeigen sie keine starke Veränderung mehr, so wird, gewöhnlich 12 bis 24 Stunden nach der Abkühlung, bei  $a$  geöffnet, sodass jetzt Luft zu der Oberfläche der Flüssigkeit in  $bc$  gelangt. Nun folgt die Beobachtung der Veränderungen, welche an den Electroden  $L$  vor sich gehen.

Abgesehen von der etwas einfacheren und handlicheren Anordnung sei auf die folgenden Unterschiede dieses Verfahrens von demjenigen Warburg's hingewiesen:

1) Warburg verband eine Röhre, welche im Vacuum ausgekochte Flüssigkeit enthielt, mit einer ebensolchen, deren Flüssigkeit aber nicht ausgekocht war. Durch das Kochen wurde die eine Flüssigkeit sicher concentrirter, als die andere, sodass dadurch eine neue, nicht controlirte e. K. entstand. Doch kann dieser Umstand bei den von Warburg benutzten verdünnten Lösungen jedenfalls nur geringen Einfluss gehabt haben. 2) Warburg geht aus von zwei oder mehr Luftelectroden und bestimmt die Veränderung der einen, wenn die Luft ihrer Flüssigkeit entfernt wird. Auf Warburg's Luftelectroden, welche sich, wie die Vacuumelectroden  $V_1$  und  $V_2$  meiner Anordnung, unter einer 60 cm hohen Flüssigkeitssäule befanden, wirkte nur der Sauerstoff ein, der in der Flüssigkeit dieses Rohres vor ihrer Einbringung vorhanden war. Neuer Sauerstoff konnte nicht von der Oberfläche bis zu den Luftelectroden diffundiren. Meine Anordnung geht aus von zwei oder mehr Vacuumelectroden und verfolgt die Veränderung der einen, wenn in ihre Flüssigkeit mit der Zeit Luft hineindringt. Da sich über der Metallfläche dieser Electrode meistens nur eine Schicht

Flüssigkeit von wenigen Millimetern Höhe befand, war die Gelegenheit zur Sättigung derselben mit Luft eine günstigere, als bei Warburg.

Einen weiteren Vorthail sehe ich in der Benutzung des Capillarelectrometers, bei welchem jedenfalls nur sehr geringe Electricitätsmengen in Bewegung gesetzt werden. Stromgebend nimmt die e. K. der Luftelemente schnell ab, sodass Warburg's Methode der Ladung eines Condensators nicht in allen hier vorkommenden Fällen brauchbar bleibt (Pt- und Ag-Luftelemente, welche nach Warburg eine sehr geringe Capacität besitzen und nach der Ladung seines Condensators von 1 Mikrofara<sup>d</sup> Capacität eine merkliche Abnahme ihrer e. K. erfuhren).

Trotz dieser Verschiedenheiten fand ich Warburg's Resultate wieder: nämlich die hohe Kraft der Luftelemente Hg, SO<sub>4</sub>, die kleine derjenigen Hg, Halogenelectrolyt. Nur erhielt ich im allgemeinen etwas grössere Zahlen, was nach den obigen Auseinandersetzungen erklärlich erscheint.

Nach dem Zutritt der Luft begannen die Electroden *L* bald positiver zu werden (electronegativer, nach Warburg kathodischer), und zwar um so eher, je kürzer und breiter die Flüssigkeitssäule über ihnen war. Bei einer Säule von 4 mm Höhe und 11 mm Dicke war gewöhnlich nach 4 bis 6 Stunden bereits eine beträchtliche Veränderung im angegebenen Sinne eingetreten. Bei einer Säule von 4 bis 6 cm dagegen erst nach etwa 24 Stunden. Noch etwas länger, bis 2 Tage, dauerte es, wenn die Flüssigkeitssäule 4 bis 6 cm lang und nur 5 mm dick war. Ebenso war die Dauer der Aenderung selbst in den letzten zwei Fällen eine grössere. Sie verlief *cet. par.* sehr schnell bei den Halogenelectrolyten, etwas langsamer bei Sauerstoffelectrolyten. Bei den ersteren erreichte die e. K. der Luftelemente ausnahmslos ein Maximum, von welchem sie langsam wieder etwas herunterging. Bei den letzteren nahm sie nicht wieder ab, vergrösserte sich vielmehr nach Beendigung des schnellen Wachsens noch langsam um geringe Beträge, solange die Beobachtung fortgesetzt wurde. Auf die Grösse der schliesslich erreichten e. K. schien die Variirung der Flüssigkeitshöhe über den

$L$ -Electroden innerhalb der bezeichneten Grenzen keinen Einfluss zu haben.

Als Beispiele seien angeführt:

### I. Hg, HCl normal.

Ueber  $L_1$  und  $L_2$  steht eine 5 mm hohe, über  $L_3$  eine 4 cm hohe Flüssigkeitsschicht. Die Zahlen sind Millivolts.

	$V_1   L_1$ →	$V_2   L_1$ →	$V_2   L_2$ →	$V_2   L_3$ →
12 Stunden nach der Zusammensetzung noch evacuirt . . . .	- 0,6	+ 9	+ 8	- 0,5
4 Stunden nach dem Luftzutritt .	+ 7	+17	+17	- 2
12 " " " " " " " " " "	+46	+36	+50	+44
Nach 2 Tagen " " " " " " " "	+42	+32	+45	+40
" 3 " " " " " " " " " "	+43	35	+45	+42
" 4 " " " " " " " " " "	+42	33	43	38

Warburg gibt nur 3 mv. für sein Luotelement Hg, HCl an.

### II. Hg, $ZnSO_4$ spezifisches Gewicht = 1,147.

$L_1$  ist 6 mm hoch mit Flüssigkeit bedeckt,  $L_2$  ist 4 cm hoch mit Flüssigkeit bedeckt.

	$V_1   L_1$ →	$V_2   L_1$ →	$V_1   L_2$ →	$V_2   L_2$ →
Evacuirt nach dem Erkalten . .	- 9	- 54	+ 8	-35
" " nach 18 Stunden . . .	- 23	- 74	+ 41	- 9
Unmittelbar nach dem Luftzutritt	- 25	- 70	+ 21	-25
3 Stunden nach dem Luftzutritt .	+ 7	- 36	+ 12	-29
4 " " " " " " " " " "	+ 30	- 17	+ 18	-30
1 Tag nach dem "Luftzutritt" . .	+ 89	+ 53	+ 45	+ 5
2 " " " " " " " " " "	118	87	65	33
3 " " " " " " " " " "	130	98	83	54
4 " " " " " " " " " "	133	104	102	74
6 " " " " " " " " " "	127	104	113	90
7 " " " " " " " " " "	136	111	113	88

Warburg findet für das Luotelement Hg,  $ZnSO_4$  76 mv.

In der folgenden Zusammenstellung der ebenso untersuchten Luotelemente gebe ich an 1) die electromotorische Kraft kurz vor dem Luftzutritt  $e_0$ , 2) diejenige bei Beendigung der schnellen Aenderung  $e_1$  (bei den Halogensalzen also das Maximum), 3) diejenige kurz vor dem Abbrechen der Beobachtungen  $e_2$ . Die Zahlen werden für jede  $L$ -Electrode einzeln angegeben, und bedeuten die e. K. zwischen diesen

und einer und derselben *V*-Electrode, welche mittlere Werthe ergab.

Lösung	$L \parallel V$ ←	$e_0$	$e_1$	$e_2$	Bemerkung
NaCl = 2 l	$L_1$	-18	+16	+14	Ueber $L_2$ 65 mm Flüssigkeit. Hier erst nach 3 Tagen eine Aenderung. Abbruch vier Tage nach d. Luftzutr.
	$L_2$	+ 3		+10	
	$L_3$	-11	+14	+ 4	
KBr sp. Gew. = 1,033	$L_1$	+ 1	+28	+25	Abbr. 5 Tage n. d. Luftzutr.
	$L_2$	+ 2	+26	+21	
KJ Gew. = 1,027	$L_1$	+14	+64	+46	Abbr. 4½ Tage n. d. "
	$L_2$	+ 9	+66	+32	
MgSO <sub>4</sub> sp. Gew. = 1,04	$L_1$	-0,5	+164	+194	" 5½ Tage " " "
	$L_2$	+53	159	193	
	$L_3$	+41	153	199	
KCN sp. Gew. = 1,114	$L_1$	- 1	+33	+30	" 6 " " "
	$L_2$	-0,5	+24	+16	
KCN sp. Gew. = 1,024	$L_1$	- 7	+71	+30	" 14 " " "
	$L_2$	0	52	14	
	$L_3$	+11	31	22	

Warburg findet für Hg, NaCl 3, für Hg, MgSO<sub>4</sub> 158 mv.

Zu der Wiederabnahme der e. K. bei den Halogensalzen ist noch zu bemerken, dass dieselbe nicht dadurch zu erklären ist, dass etwa Luft zu den Vacuumelectroden gelangt sei; ich habe, wie Warburg nach 10 Tagen, auch nach 3 Wochen noch kein sicheres Anzeichen dafür finden können, dass solches eintrat.

An die KCN-Lösung, welche sich den Halogensalzen analog verhält, knüpfe ich folgende Bemerkung. Die Versuche mit Tropfelectroden<sup>1)</sup> führten für KCN zu dem folgenden scheinbaren Widerspruche. In verdünnten Lösungen von KCN war der ganz eintauchende Strahl negativ gegenüber der unteren Hg-Fläche, während nach den Angaben der Strahlelectrode und des Capillarelectrometers das untere Hg negativ gegen den Electrolyten, der Strahl also gegen diese Fläche positiv war. Diese Beobachtungen habe ich an der im letzten Beispiele verwendeten Lösung wieder bestätigt gefunden. Nach Betrachtungen, die ich an anderem

1) F. Paschen, Wied. Ann. 41. p. 57. 1890.

Orte<sup>1)</sup> entwickelt habe, ist dies so zu deuten, dass das Hg ca. 0,001" (ganz eintauchender Strahl) nach der erfolgten Benetzung mit KCN stärker negativ gegenüber der Lösung ist, als nach längerer Zeit. Die unterhalb der Abscissenaxe befindliche „Ladungscurve“ hat ein Minimum. Die Versuche mit den Luftelementen zeigen, dass jedenfalls eine Ursache dieser Wiederabnahme der negativen Werthe in der Einwirkung des in der Lösung absorbierten Sauerstoffes vorhanden ist, durch welchen das Metall stets positiver wird.

Die zwei verschiedenen Theile der „Ladungscurve“ sind also in diesem Falle scharf voneinander geschieden: der erste, dem Beginne der Berührung unmittelbar folgende, in welchem das Hg eine schnell zunehmende negative Ladung erhält (früher: die Ausbildung der eigentlichen Kraft  $\text{Hg}|\text{KCN}$ ), der zweite: die infolge der Einwirkung des Sauerstoffes verursachte Wiederabnahme des bereits erreichten negativen Ladungsbetrages (früher: Warburg'sche Wirkung).

Warburg gab den Erscheinungen des Capillarelectrometers und der Tropfelectroden später<sup>2)</sup> die Deutung, dass bei ihnen die von ihm angenommene auf der Hg-Fläche condensirte Schicht Quecksilbersalz sei es durch Electrolyse (Capillarelectrometer) oder durch Dehnung (Tropfelectrode) verdünnt wird. Daher stamme die Zunahme der Oberflächenspannung bis zu einem Maximum und die electrische Differenz bei der Tropfelectrode. In beiden Fällen ist das durch die Verdünnung entstehende Concentrationselement das gleiche: daher die Gleichheit der e. K. der Tropfelectrode und des Maximum der Oberflächenspannung.

Nach dieser Anschauung war zu erwarten, dass Luftelemente Hg, KCN sich analog den capillarelectrischen Erscheinungen in diesem Electrolyten entgegengesetzt den mit anderen Electrolyten gefüllten Luftelementen verhalten würden. Die Lösung KCN spec. Gew. = 1,024, mit der das zuletzt angeführte Luftelement gefüllt war, gab vor und nach ihrer Verwendung im Luftelement die oben für verdünnte KCN-Lösungen beschriebenen Erscheinungen im 3 mm Rohr (Capil-

---

1) F. Paschen, Wied. Ann. 41. p. 801. 1890.

2) E. Warburg, Wied. Ann. 41. p. 1. 1890.

larelectrometer) und den Tropfelectroden; im Luftelement war aber, wie in allen von Viard und Warburg untersuchten Lösungen, die Vacuumelectrode negativ gegen die Lufterelectrode. In einem Falle, wo sie ihre Wahrscheinlichkeit hätte bewähren können, steht demnach die Warburg'sche Deutung der capillarelectrischen Erscheinungen mit den Thatsachen nicht im Einklang.

Die Hypothese, durch welche Warburg die Erscheinungen an den Luftelementen erklärt, nämlich, dass das Metall der Electrode unter der Mitwirkung des absorbirten Sauerstoffs auch in völlig indifferenten Salzlösungen gelöst wird, habe ich durch folgende Versuche zu prüfen gestrebt.

Es ist bekannt, dass Amalgame von geringem Metallgehalte unbeständig sind. Zink-Amalgam vom Procentgehalte 0,03 hat in völlig neutraler  $\text{ZnSO}_4$ -Lösung gegen reines Hg eine Spannungsdifferenz von etwa 1,14 Volt, gegen Zn eine solche von etwa 0,12 Volt. Aber das Amalgam ändert sich bei ruhigem Stehen unter der Lösung. Seine electromotorische Stellung rückt dem Hg allmählich immer näher; noch weniger Zn haltende Amalgame ändern sich bedeutend schneller. Versuche<sup>1)</sup>, deren electromotorische Stellung genau zu bestimmen, sind bisher nicht geglückt. Ein ca. 0,07 proc. Amalgam, welches in  $\text{ZnSO}_4$  anfangs um mehr als 1,1 Volt negativ gegen Hg ist, unterscheidet sich nach 4 Stunden fast nicht mehr vom Hg. Eine chemische Einwirkung der völlig neutralen Lösung auf das Amalgam anzunehmen, hatte man bisher keinen Grund. Nach Warburg wäre es möglich, dass der in den Lösung absorbirte Sauerstoff zu einer chemischen Einwirkung Veranlassung gibt. Vom Metall der Electrode wird etwas gelöst. Etwa gebildetes Hg-Salz müsste durch das Zn des Amalgams solange reducirt werden, als noch Zn in letzterem vorhanden ist. Es kann also zunächst nur Zn aus dem Amalgam verschwinden. Einige Versuche bestätigten diese Vermuthung.

Die oben beschriebenen Luftelemente wurden mit etwa 0,08 Proc. Zn haltendem Amalgam und völlig neutralem  $\text{ZnSO}_4$  beschickt. Die Neutralisation geschah durch längeres Stehen-

---

1) F. Paschen, Wied. Ann. 41. p. 187. 1890.

lassen unter häufigem Schütteln mit etwas  $\text{ZnO}$ ; dann wurde die Lösung mit überschüssigem Zinkcarbonat gekocht, blieb 2 Tage in der Kälte stehen und wurde nun filtrirt.

Die Electrodenansätze erhielten verschiedene Mengen Amalgam: einige wurden ganz gefüllt, andere nur bis zur völligen Bedeckung der Pt-Drähte. Nach der Fertigstellung der Luftelemente wurde bei  $f$  ein Zinkstab eingeführt, und mit ihm sämmtliche Electroden verglichen, um die electromotorische Stellung ihrer Amalgammengen, die sich durch das Auskochen immerhin etwas ändern konnte, festzulegen. Dann blieb das Luftelement sich selbst überlassen.

Die Wirkung des Sauerstoffes zeigte sich bald und zwar zunächst darin, dass die Luftelectroden  $L$  etwa nach der bei anderen Luftelementen beobachteten Zeit um einige Millivolts positiver wurden. So blieben sie dann einige Zeit unter geringer Zunahme der e. K., um sich darauf wieder zu ändern und zwar nun schneller und sehr viel bedeutender. Das Ende trat damit ein, dass sich die Electroden  $L$  wie reines  $\text{Hg}$  verhielten, während sich diejenigen  $V$  überhaupt nicht, oder nur sehr wenig geändert hatten. Die letzte bedeutende Veränderung trat um so eher ein und war um so eher beendet, je weniger Amalgam die  $L$ -Electrode hielt, während für den Beginn der ersten geringen Aenderung nur die Höhe der Flüssigkeit über dem Amalgam entscheidend war. Von den drei Luftelementen, welche ich mit Amalgamen ansetzte, will ich über das erste eingehende Angaben machen.

I. Luftelement Zink-Amalgam,  $\text{ZnSO}_4$  spec. Gew. 1,147, der lichte Durchmesser beider  $L$ -Electroden betrug 1,1 cm.

$L_1$  hielt eine 2 cm hohe Schicht Amalgam und darüber 4 cm hoch Flüssigkeit.

$L_2$  hielt eine 6,5 cm hohe Schicht Amalgam und darüber 5 cm hoch Flüssigkeit.

Vor dem Gebrauch fand sich für die benutzten Materialien  $\text{Am} | \text{ZnSO}_4 | \text{Zn} = 0,093$  Volt. Nach dem Luftzutritt im Luftelement  $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 | L_1 = 0,103$  V.  $\text{Zn} | \text{ZnSO}_4 | V_2 = 0,099$  V.

Datum <sup>1)</sup>	$V_1   L_1$	$V_2   L_1$	$V_1   L_2$	$V_2   L_2$	Bemerkungen
22. Dec. evac.	+2 mv.	+2 mv.	0	+ 0	Hier wird Luft eingelassen.
23. "	+2	+2	+0,5 mv.	+0,5 mv.	
24. "	8	7	+1,3	+0,5	
25. "	7	7	-0,5	-0,5	
26. "	*14	13	0	-0,5	
27. "	20	20	0	-0,5	ändert sich nicht wesentlich bis zum 2. Jan.
28. " Mitt. 12 <sup>h</sup>	1,172 Volt.	1,171 Volt.	+ 4	+ 2	
" " Ab. 5 <sup>h</sup>	1,208	1,206	+ 4	+ 2	
29. "	1,221	1,221	+ 1	+ 2	
1. Jan.	1,227	1,226	+ 2	+ 2	
2. "	1,224	1,222	+ 4	+ 3	
3. "	1,224	1,222	+10	+ 9	
4. "	1,225	1,225	+16	+ 16	
5. "	1,229	1,228	+23	+ 22	
6. "	1,230	1,229	0,326 Volt.	0,325 Volt.	
7. "	1,233	1,231	1,216	1,214	keine bemerkenswerthen Aenderungen mehr.
8. "	1,233	1,232	1,244	1,243	
9. "	1,234	1,232	1,246	1,244	
13. Jan.	1,236	1,235	1,243	1,242	

Am 13. Jan. fand sich  $Zn | ZnSO_4 | L_1 = 1,338$  Volt.  $Zn | ZnSO_4 | V_2 = 0,103$  Volt. In der abgeschütteten Flüssigkeit ergab reines Hg für  $Zn | ZnSO_4 | Hg = 1,333$  V., nach 1stündigem Stehen 1,317 Volt, nach 3 Stunden 1,321 Volt.

Genau ebenso verhielt sich ein zweites Luftelement mit drei Luftpolektroden,  $ZnSO_4$  vom spec. Gew. 1,165 und ähnlichem Zn-Gehalte des Amalgams. Folgende Daten seien angeführt. Die Zahlen bedeuten Tage nach dem Luftzutritt.

	Höhe des Amalg.	Electroden		Beginn der ersten Aenderung	zweite grössere Aenderung	
		Höhe des $ZnSO_4$	licht. Durchmess. d. Elec.		beginnt	endet
$L_1$	in cm	in cm	in cm			
	2	1	0,5	1	3	4
$L_2$	5	3,5	1,1	2	12	15
$L_3$	5	4,2	0,5	2	12	17

Auch hier verhielten sich die  $L$  beim Abbrechen der Beobachtung wie reines Hg in derselben Lösung; die  $V$  hatten sich nicht geändert. Ein drittes Luftelement Zn-

1) Die Beobachtungen sind Mittags zwischen 12 und 5 gemacht.

Am,  $\text{ZnSO}_4$  war mit concentrirterem  $\text{ZnSO}_4$  und bedeutend mehr Zn haltendem Amalgam zusammengesetzt. Nach dem Luftzutritt differirten sämmtliche Electroden um etwa 0,06 Volt. von reinem Zn, voneinander aber wenig. Es war  $\text{Zn}|\text{V}_2 = 0,063$  Volt. Die 2 L-Electroden von 1,1 cm lichtem Durchmesser hielten nur 2 cm hoch Amalgam und darüber eine 4 resp.  $8\frac{1}{2}$  cm hohe Schicht  $\text{ZnSO}_4$ . Die erste Aenderung zeigte sich nach 1 resp.  $2\frac{1}{2}$  Tagen. Die stärkere Aenderung begann 21 resp. 26 Tage nach der Oeffnung, verlief allmählicher und dauerte etwas länger an, als bei den zwei vorigen Luftelementen. Die V-Electroden hatten am 27. Tage noch keine bemerkbare Aenderung erfahren. Es ergab sich  $\text{Zn}|\text{V}_2 = 0,057$  Volt. Die e. K. des Luftelementes war an diesem Tage 0,37 resp. 0,30 Volt. Leider konnte ich aus äusseren Gründen den Versuch nicht weiter führen.

Abgesehen von der ersten geringen Aenderung, die nach Millivolts zählt und zweifellos die e. K. des Warburg'schen Luftelementes Zn,  $\text{ZnSO}_4$  bedeutet, spricht die grosse Aenderung des in der lufthaltigen Lösung befindlichen Amalgams gegenüber der bemerkenswerthen Constanz desselben Amalgams in der sonst gleichen, aber der Luft nicht zugänglichen und von ihr völlig befreiten Lösung für eine Auflösung des Metalles der Electrode infolge der Einwirkung des absorbirten Sauerstoffes. Wir sehen den Sauerstoff erst die von Viard und Warburg beobachtete Erscheinung hervorrufen. Indem er dann stetig weiter wirkt, entzieht er dem Amalgam allmählich alles in ihm enthaltene Zn und bildet schliesslich noch eine Luftelectrode Hg,  $\text{ZnSO}_4$ , indem er auf das reingewordene Hg einwirkt und dessen Kraft noch langsam etwas erhöht. Die Mengen Zink, welche aus dem Am. des ersten Versuches nach 6 resp. 15 Tagen verschwunden sind, berechnen sich zu ca. 0,0<sub>3</sub>1 resp. 0,0<sub>3</sub>3 g. Aehnlich beim zweiten Luftelement, wenn man die von mir früher geschätzten Zahlen für die Abhängigkeit der electromotorischen Stellung des Am. vom Zn-Gehalte zu Grunde legt. Diese Mengen dürften aber eine recht beträchtliche Zahl Molecüle vorstellen, sodass die von dem neu gebildeten Salz erfüllte Schicht kaum von molecularen Dimensionen sein dürfte, wie Warburg anzunehmen geneigt scheint.

Der Grund früher von anderen Beobachtern<sup>1)</sup> und mir bemerkten höchst auffälligen Unbeständigkeit geringhaltiger Zn-Amalgame in  $\text{ZnSO}_4$  scheint danach erwiesen zu sein. Das Studium der Abhängigkeit der electromotorischen Stellung dieser geringhaltigen Amalgame von ihrem Metallgehalte, also die Ergänzung der Lindeck'schen Curven, wird voraussichtlich Aussicht auf Erfolg haben, wenn man die Versuchselemente sorgfältig evacuirt hält. Ich hatte derartige Versuche mit Zn-Am begonnen und fand für Amalgame, welche in einem lufthaltigen Electrolyten binnen weniger Stunden ihr Zn verlieren, eine hinreichende Constanz, um die erwähnten Messungen bequem ausführen zu können. Zu diesen Messungen selbst mangelte die Zeit.

Zu dem begonnenen Thema, der Auflösung der Electroden in indifferenten, aber O-haltigen Electrolyten, seien noch die folgenden Bemerkungen hinzugefügt:

Ein Luftelement Hg, Pyrogallussäure verhält sich wie diejenigen mit Sauerstoffsalzen und Säuren. Jenes ergab bereits nach 3 Tagen (4 mm hohe Flüssigkeitsschicht über den *L*) die grosse e. K. von 0,27 Volt. Zugleich zeigte die Gelbfärbung der Flüssigkeit über den *L*-Electroden ihre Zersetzung an.

Ein Luftelement Hg, Zinnchlorür (in saurer Lösung), in welchem über den *L* 4 mm hoch Flüssigkeit stand, zeigte dagegen 3 Tage nach dem Luftzutritt erst eine Veränderung von 3 mv., am vierten aber schon 9 mv.

Dass in diesen Hg-Salze reducirenden Flüssigkeiten durch den Sauerstoff electromotorische Veränderungen eintreten, entscheidet nicht gegen Warburg's Hypothese, da sich diese Flüssigkeiten durch Sauerstoffaufnahme zersetzen, sodass complicirtere Vorgänge eintreten.

Erwähnt mag werden, dass eine Spur  $\text{SnCl}_2$  einem anderen Electrolyten beigemischt, die Erscheinungen der Luftelemente längere Zeit hintanhält. Auf die Electrode *L*<sub>3</sub> des Luftelementes Hg, KBr wurde vorsichtig sofort nach dem Luftzutritt ein Tröpfchen sehr verdünnter  $\text{SnCl}_2$ -Lösung

---

1) St. Lindeck, Wied. Ann. **35**. p. 323. 1888; Hockin u. Taylor, J. Tel. Engin. **8**. p. 281. 1879.

gebracht. Die Electrode änderte sich darauf während 4 Tagen nicht, trotzdem nur 4 mm Flüssigkeit über ihr stand, und die zwei anderen völlig gleichen Electroden, welche aber kein  $\text{SnCl}_2$  erhalten hatten, bereits nach 8 Stunden um 28 resp. 26 mv. positiver geworden waren. Erst am 5. Tage wurde die mit  $\text{SnCl}_2$  beschickte Electrode um 30 mv. positiv. Wurde am 4. Tage auf eine der beiden anderen Electroden  $L_1$  in derselben Weise ein Tröpfchen  $\text{SnCl}_2$  gebracht, so fiel die Kraft  $L_1 | V$ , welche 25 mv. betrug, sofort auf 15 mv. und betrug nach 24 Stunden nur mehr 9 mv. Experimente ähnlicher Art mit Pyrogallussäure hatten keinen erwähnenswerthen Erfolg.

Schon bei einer früheren Gelegenheit habe ich bemerkt<sup>1)</sup>, dass das von der Strahlelectrode abgeflossene Hg in den meisten Electrolyten nach längerem Fliessen auf seiner Oberfläche eine dünne Schicht Hg-Salz zeigt. Eine für diese Demonstration bedeutend günstigere Anordnung, als bei den früheren Versuchen in weiten Näpfen, ist diejenige des oben beschriebenen Abflussgefässes, da hier alles abfliessende Hg auf die kleine Fläche des Meniscus in dem dünnen Röhrchen  $cd$  gelangt. Eine Schätzung ähnlicher Art, wie früher zu anderem Zwecke in Bezug auf die Anzahl Tropfen vorgenommen wurde, welche der Hg-Strahl pro Secunde bei meinen Versuchen bildete, ergibt, dass bei gleicher<sup>2)</sup> Anordnung pro Sec. eine Oberfläche von  $81000 \cdot 4 (0,025)^2 \pi \text{ mm}^2$  also  $636 \text{ mm}^2$  neugebildet wird. Nimmt man den Meniscus des Hg im 2 mm weiten Röhrchen des Abflussgefässes halbkugelförmig an, so wird jede Secunde die Oberfläche von  $636 \text{ mm}^2$  auf eine solche von  $6 \text{ mm}^2$  zusammengedrängt, also auf  $\frac{1}{106}$  ihrer Grösse. In diesem Röhrchen zeigt der Meniscus des abgeflossenen Hg meistens schon nach 1 Minute Fliessen unverkennbar den Ueberzug, und zwar am besten dann, wenn sich der Meniscus an der Stelle  $d'$  des Röhrchens befindet, also gerade ein Quantum Hg abgeflossen ist. Auf der Strecke  $cd'$  wird nämlich die Glaswand benetzt, sodass der Meniscus bei höherem Stande eine grössere benetzte Ober-

1) F. Paschen, Wied. Ann. **41**. p. 830. 1890.

2) Vgl. F. Paschen, Wied. Ann. **41**. p. 807. 1890.

fläche hat. In allen oben aufgeführten Electrolyten wurde auf diese Erscheinung geachtet, und überall, wo bei  $d$  ein Meniscus entstand, also die Tröpfchen sich bald vereinigten, stellte sie sich ein. Bei Chloriden war der Ueberzug schmutzig weiss, bei Bromiden schwarzbraun, bei Jodiden grüngelb, bei Sulfaten bräunlich.

Um etwa in der Flüssigkeit aufgelöstes Hg-Salz nachzuweisen, kann man die Bedingungen noch günstiger wählen, indem das obere weite Rohr des Abflussgefässes enger genommen wird. Ich verwandte z. B. ein solches von 2 cm Höhe und 1,5 cm lichtem Durchmesser. Dies erlaubt, das Volumen der Flüssigkeit auf etwa 1 cm<sup>3</sup> zu reduciren. Unter diesen Bedingungen erhielt ich mit H<sub>2</sub>S bei Sulfaten schon nach 1 Minute eine deutliche Reaction. Dagegen konnte ich sie bei Chloriden nicht sicher nachweisen.

Den Hauptvorthail dieser Anordnung gegenüber derjenigen der Schüttelversuche in einem vielleicht noch abgeschlossenen Gefäss sehe ich darin, dass die Tropfen des Strahles stets neue Mengen Luft mit in die Flüssigkeit hineinreissen, welche sofort an ihnen wirksam werden. Aus diesem Grunde erhält man auch mit vorher ausgekochter Flüssigkeit dieselben Resultate.

Es ist noch zu bemerken, dass das abgeflossene Hg auch nach  $\frac{1}{2}$  stündigem Fliessen keine Haut erhielt: 1) wenn das Röhrchen keine Flüssigkeit enthielt und gut gereinigt und getrocknet war, sodass der Sauerstoff in der Luft jedenfalls bedeutend unwirksamer ist als derjenige in einem Electrolyten. 2) Wenn es mit schwacher Salpetersäure, Pyrogallussäure und auch KCN-Lösung gefüllt war. In SnCl<sub>2</sub> versagt das Abflussgefäss, wie schon bemerkt.

Warburg hat den hier möglichen chemischen Vorgang näher angegeben. Im Falle von Säuren entsteht einfach ein Hg-Salz dieser Säure und die Lösung wird etwas verdünnt. Im Falle von Salzlösungen muss das Metall des zerlegten Salzes eine andere chemische Verbindung eingehen. Bei den Alkalimetallen ist z. B. die Bildung von Hydroxyden zu erwarten. Dies ist nun äusserst leicht mit Lackmus nachzuweisen. Reducirt man das Flüssigkeitsvolum im Abflussgefäss wieder auf etwa 1 cm<sup>3</sup> und hängt ein Streifchen vio-

letten, ja röthlichen Lackmuspapieres hinein, während der Strahl fliesst, und stellt zum Vergleich daneben ein gleich angeordnetes Gefässchen, über dem aber kein Strahl fliesst, so erhält man nach 10 bis 20 Minuten eine unverkennbare Blaufärbung des Streifchens in der Lösung, über welcher der Strahl fliesst. Am besten habe ich diesen Nachweis führen können in  $\frac{1}{10}$  normalen Lösungen von NaCl, KCl,  $\text{K}_2\text{SO}_4$  und KBr. Bei den Jodiden tritt auch in einer Lösung, die geeignet lange an der Luft steht, die Bläuung ein, aber lange nicht so stark, wie in einer solchen, über welcher der Strahl fliesst. In  $\frac{1}{2}$  bis  $\frac{1}{10}$  normaler KJ-Lösung wurde rothes Lackmuspapier in der angegebenen Anordnung schon nach 10 Minuten ziemlich intensiv blau gefärbt.

Die von Warburg betonten chemischen Umsetzungen unter der Wirkung des Sauerstoffes sind also durch chemische Reagentien sicher nachweisbar.

Die chemische Aenderung des Electrolyten unter dem Strahl würde einen möglichen Grund für eine etwaige Nichtübereinstimmung der Resultate des Capillarelectrometers und der Tropfelectroden liefern; ich glaube z. B., dass die für  $\text{KJ} = 10\text{ l}$  gefundene Differenz von 13 mv und die geringen für den Strahl in KBr beobachteten Unregelmässigkeiten so erklärbar sind.

Der Inhalt des Vorstehenden ist kurz folgender:

Tropfelectroden aus Zn- resp. Cd-Amalgamen verhalten sich in den Lösungen  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{CdBr}_2$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{MgCl}_2$  übereinstimmend und geben zu der Interpretation Anlass, dass die Electroden hier nicht mehr ladungslos sind, sondern mit wachsendem Metallgehalte der Amalgame wachsende Ladungen erhalten. Die Verschiedenheit der Erscheinungen bei variirtem Metallgehalte ist erklärbar durch die Annahme, dass die Zn- resp. Cd-Theilchen sich in den mit dem Strahle hergestellten Berührungszeiten bereits mit ihren vollen Ladungen versehen. Die Anschauung der Hrn. W. Ostwald, E. Warburg und F. Braun, welche im wesentlichen von der Unpolarisirbarkeit dieser Electroden ausgeht, scheint der Wirklichkeit nicht ganz gerecht zu werden.

Die Curve, welche die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der im Capillarelectrometer eingeschalteten

e. K. darstellt, ist in keinem Falle genau symmetrisch zur Ordinate des Maximums. Dafür lassen sich drei Gründe angeben: 1) Eine Verschiedenheit der gebildeten Doppelschichten diesseits und jenseits des Maximums. 2) Die chemische Verschiedenheit der an den Meniscus grenzenden Flüssigkeitsschichten. 3) Die Möglichkeit, dass nicht der volle Betrag der eingeschalteten polarisirenden Kraft als e. K. der Polarisation am Meniscus des Capillarelectrometers wieder auftritt. Der letzte Grund scheint aber nicht mit den That-sachen im Einklang.

Die Ostwald'sche Methode der gleichen Einstellung zur Bestimmung des Maximums der Oberflächenspannung wird mit Rücksicht auf die Asymmetrie der Curven geeignet abgeändert und gibt dann für zehn Lösungen eine befriedigende Uebereinstimmung mit den Resultaten der Strahl-electrode. Bei fünf Lösungen treten Differenzen von 10 bis 37 mv auf, welche bei drei von ihnen auf Störungen zurückgeführt werden können, bei zwei anderen, HCl und HBr = 100 l, aber nicht.

Im Anschlusse an Ostwald's Untersuchungen werden e. K. Metall|Electrolyt mit der Auswahl gemessen, dass im Elektrolyten das Anion ungeändert bleibt, das Kation variiert. Es zeigte sich, dass die e. K., besonders bei Verdünnungen von 10 bis 100 l für jedes Metall nur vom Anion und nicht vom Kation abhängen. Wie weit diese schon von anderen Beobachtern ausgesprochene Gesetzmässigkeit geht, lässt sich am besten am Hg beurtheilen, dessen e. K. in Halogensalzen sehr constant ist. Hier ergeben sich bei gleicher Verdünnung Zahlen, deren Abweichungen im allgemeinen innerhalb der möglichen Fehler liegen.

Die Viard-Warburg'schen Versuche über Lufterlemente werden mit etwas anders angeordneten Lufterlementen wiederholt und bestätigt. Die Warburg'sche Deutung der capillarelectrischen Erscheinungen stösst aber in einem Falle auf einen Widerspruch.

In einem Lufterlement Zn-Am,  $\text{ZnSO}_4$  verschwindet das Zn aus dem Amalgam der Lufterlectrode nach einigen Tagen oder Wochen, während das Amalgam der Vacuumelectrode ungeändert bleibt. Dies wird als ein Beispiel nachweisbarer

Auflösung des Metalles der Electrode in einem indifferenten Electrolyten im Warburg'schen Sinne ausgelegt. Weiter ist hiermit ein (Haupt-)Grund der Unbeständigkeit sehr geringhaltiger Amalgame wenigstens für das Zn-Amalgam nachgewiesen.

Es werden schliesslich geeignete Anordnungen beschrieben, welche die von Warburg betonte Bildung von Hg-Salz in indifferenten Electrolyten zu verfolgen gestatten. Im Falle von Salzen der Alkalimetalle wird der Verbleib des Na resp. K durch die alkalische Reaction der NaCl, KCl,  $K_2SO_4$  oder KBr-Lösungen nachgewiesen, wenn über ihnen längere Zeit die Strahlelectrode geflossen ist.

Die Versuche der vorstehenden Abhandlung sind im Physikalischen Laboratorium zu Münster i. W. ausgeführt. Sie sollten theilweise weiter geführt werden; doch bin ich in der nächsten Zeit nicht in der Lage, auf diesem Gebiete weiter zu arbeiten.

Hannover, den 28. April 1891.

---