

III. Ueber die electromotorischen Kräfte von Ketten mit gemischten Salzlösungen; von G. F. Rudolf Blochmann.

(Hierzu Taf. VII Fig. 5–6.)

Es ist bekannt, dass die nach Angabe von Latimer Clark¹⁾ zusammengesetzten, als sehr constant sich erweisenden galvanischen Elemente (Quecksilber, Mercurosulfat, Zinksulfat, Zink; $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4|\text{ZnSO}_4|\text{Zn}$) durch Erwärmung der ganzen Zelle eine Abnahme ihrer electromotorischen Kraft erfahren, während die nach der Angabe von Helmholtz²⁾ zusammengesetzten, ebenfalls constanten Elemente (Quecksilber, Calomel, Zinkchlorid, Zink, $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{ZnCl}_2|\text{Zn}$) an ihrer electromotorischen Kraft bei Erwärmung der Zelle zunehmen.

Man kann sich somit leicht eine von der Temperatur unabhängige, constante galvanische Batterie herstellen, indem man eine Anzahl von Clark-Elementen mit einer entsprechenden Anzahl von Helmholtz-Elementen vereinigt, derart, dass die durch Erwärmung hervorgerufene Schwächung der Clark-Elemente durch die gleichzeitige Verstärkung der Helmholtz-Elemente gerade ausgeglichen wird.

Es entstand nun die Frage, ob man nicht auch durch entsprechende Vereinigung der Zwischensubstanzen beider vorgenannter Elemente in einer einzigen Zelle ein von der Temperatur unabhängiges Normalelement herstellen könne.

Der Untersuchung dieser Frage wendete ich mich auf Anregung des Hrn. Prof. Dr. P. Volkmann im mathematisch-physikalischen Laboratorium der Universität Königsberg zu.

Als Resultat einer grösseren Reihe von Messungen, welche nach der Galvanometermethode ausgeführt wurden, ergab sich im Temperaturintervalle von 20° bis 50° C. die Abnahme der electromotorischen Kraft im Clark-Element:

für 10° Erwärmung zu 0,0030 } der gesamten electro-
 „ 1° „ „ 0,0330 } mot. K. des Elements
 oder 0,0344 Volt; ³⁾

1) Wiedemann, Lehre v. d. Electricität 1. p. 614. 750.

2) Helmholtz, Zur Thermodynamik chemischer Vorgänge. Wissenschaftl. Abh. 2. p. 963. 1883.

3) Die electromotorische Kraft eines:

Clark-Normalelements beträgt 1,457 Volt (bei 15,5°)

Helmholtz-Normalelements „ ca. 1,66 „

die Zunahme der electromotorischen Kraft im Helmholtz-Element:

für 10° Erwärmung zu 0,0011	} der gesammten electro-
„ 1° „ „ 0,0 ₃ 11	
oder 0,0 ₃ 12 Volt.	

mot. K. des Elements

Die Concentration der Flüssigkeiten in den Zellen betrug 13 Proc.

Es wurden nun Mischungselemente hergestellt, in denen auf vier Theile Chloride je ein Theil Sulfate kamen; jedoch unterschieden sich dieselben hinsichtlich der Aenderung ihrer electromotorischen Kraft mit der Temperatur nicht wesentlich von den reinen Chloridelementen.

Auf den Rath des Hrn. G. Wiedemann stellte ich mir sodann die allgemeinere Aufgabe, zu untersuchen, *welchen Veränderungen die electromotorische Kraft von galvanischen Elementen mit zwei verschiedenen Metallelektroden unterworfen ist, deren Zwischensubstanzen aus einem Gemische von je zwei Salzlösungen mit gleicher (und zwar der betreffenden Electrode entsprechender) Basis, aber verschiedener Säure bestehen.*

Die Untersuchung wurde im physikalischen Institut der Universität Leipzig ausgeführt. Als Electroden wurden Kupfer und Zink, als Zwischensubstanzen die Sulfate, Chloride, Nitrate und Acetate dieser Metalle in Lösung von Wasser verwendet.

Die Messung der electromotorischen Kräfte geschah mittels des Hankel'schen Goldblattelectrometers. Die Theorie dieses Electrometers, dessen Bau und die Ausführung der Messungen mit demselben sind von Hankel genau beschrieben.¹⁾ Bei meinen Versuchen versah ich noch die vorn an demselben angebrachte Glasplatte innen mit einem Stanniolüberzug,

Von Alder Wright ist der Temperaturcoefficient beim Clark-Element zu 0,0₃41 Volt berechnet worden (cf. Phil. Mag. (5) 16. p. 25); von v. Helmholtz derjenige bei seinem Elemente zu 0,0₃2 der gesammten (1,048 Volt betragenden) electromot. K. der Zelle (cf. Wiedemann, L. v. d. Electricität 2. p. 930).

1) Hankel, Ber. d. math.-phys. Classe d. kgl. sächs. Ges. d. Wiss. 1850. p. 71 ff.; sowie „Electrische Untersuchungen“: Abh. I. p. 392; XIV. p. 206 u. XVII; vgl. auch Wiedemann, L. v. d. Electricität 1. p. 187.

welcher nur gerade gegenüber der Einmündung des Mikroskops eine kleine Fläche unbedeckt liess.

Zur Ladung der Electrometerplatten benutzte ich Helmholtz-Elemente, da die in denselben verwendete Lösung von Zinkchlorid nicht auskrystallisirt, wie die Zinkvitriollösung in Clark-Elementen. Die angewandte Säule von 100 Elementen blieb nahezu unverändert während der durch mehrere Monate sich hinziehenden Beobachtungen. Zur genauen Abgleichung der Hälften der Ladungsbatterie wurde an den beiden Enden der Helmholtz'schen Säule noch eine Anzahl auf Paraffin- und Harzböden aufgestellter Hankel'scher Zink-Wasser-Kupfer-Elemente verwendet.

In der Ableitung der Mitte der Kette nach der Erde brachte ich einen Stromunterbrecher an und öffnete denselben vor jedem Eingriff meiner Hand an irgend eine Stelle der Kette. Ein Stromschalter gestattete sowohl die Ladung, d. h. die Pole in den Platten des Electrometers, zu vertauschen, als auch diese unter sich und zugleich mit der Erde zu verbinden. Derselbe besteht aus einem Paraffinblock mit acht Quecksilbernäpfchen; die beiden zu der gewöhnlichen Form der Commutatoren hinzugetretenen Näpfchen sind unter sich verbunden; der Schaltbügel hat jederseits vier Zinken. Zwischen der auf ihre electromotorische Kraft zu untersuchenden Zelle und dem Electrometer befand sich ein gewöhnlicher Stromschalter, welcher ermöglichte, bald den positiven, bald den negativen Pol des zu messenden Elements mit dem Goldblatt des Electrometers in Verbindung zu setzen, während der entgegengesetzte Pol jeweilig nach der Erde abgeleitet ward.

Bei den Messungen verfuhr ich folgendermassen.

Zunächst prüfte ich, indem ich das Goldblatt durch das Einlegen eines einfachen Kupferbügels im erstbeschriebenen Stromschalter direct mit der Erde verband, ob die Ladungsbatterie auch richtig in der Mitte nach der Erde abgeleitet sei; ich wiederholte diese Prüfung mehrmals während des Verlaufs der Messungen, sowie am Schlusse derselben. Sodann mass ich die electromotorischen Kräfte jeder der zu untersuchenden Zellen durch acht Ablesungen, welche ich durch geeignete Aufeinanderfolge der Schaltbügelagen in den beiden Strom-

schaltern möglichst schnell hintereinander ausführte. Dabei liess ich die Ausschläge des Goldblatts stets abwechselnd nach verschiedenen Seiten erfolgen: der Abstand zweier Einstellungen desselben bot das Maass für die Grössen der gesuchten electromotorischen Kräfte.

Bei der Ablesung der Einstellungen des Goldblatts längs der im Mikroskope angebrachten hunderttheiligen Mikrometer-scala konnte ich noch Viertel eines Scalentheiles mit hinreichender Genauigkeit abschätzen.

Bei meinen Messungen entsprach die electromotorische Kraft von 1 Volt im Mittel einem Ausschlage von etwa 31 Scalentheilen. Demnach wies jede einzelne Ablesung höchstens einen Fehler von $0,25/31 = 0,008$ Volt auf.

Zur Prüfung des Instruments auf die Proportionalität der Ausschläge des Goldblatts mit der demselben mitgetheilten electricischen Ladung verwendete ich fünf ganz gleichartig nach der Angabe von Latimer Clark zusammengesetzte Normalelemente, welche auch später als Vergleichselemente bei der Messung der electromotorischen Kräfte der zu untersuchenden Zellen dienten.¹⁾

Die Messungen an dem verwendeten Instrumente ergaben, dass bis zu 50 Scalentheilen Ausschlag die Proportionalität der Ausschläge mit der electromotorischen Kraft der untersuchten Elemente vollständig gewahrt blieb. Ausschläge über mehr als 50 Scalentheile kamen aber nicht in Betracht.

1) Die Clark-Elemente besitzen bei constanter Temperatur immer eine gleich grosse electromotorische Kraft, deren Grösse auf 1,457 Volt bestimmt ist (vgl. Wiedemann, L. v. d. Electricität 1. p. 614. 750 und Nachträge zu 1. p. 750).

Die von mir zusammengestellten fünf Elemente erwiesen sich, mit dem Electrometer gemessen, als vollkommen gleich stark: so wurden z. B. bei einer Messung am 15. Mai 1888 folgende Ausschläge erhalten:

	Mittel			
Für Normalelement A:	86,63	86,38	86,50	86,50
„ „ B:	86,75	86,75	86,25	86,58
„ „ C:	86,25	86,75	86,63	86,54

Ausserdem verglich ich meine Elemente mit anderen derartigen Elementen mittels der Galvanometermethode und fand sie auch mit jenen bis auf ein Tausendstel der electromotorischen Kraft genau übereinstimmend.

Die Versuchselemente besaßen folgende Gestalt:

In Cylindergläsern von 68 mm lichtem Durchmesser und 85 mm lichter Höhe stehen zunächst (nicht amalgamirte) Zinkcylinder von 50 mm Durchmesser, 60 mm Höhe und 2 mm Blechstärke und in der Mitte, von diesen durch poröse Thonzellen (von 40 mm lichter Weite und 70 mm Höhe) getrennt, Kupfercylinder von 25 mm Durchmesser, 60 mm Höhe und $\frac{1}{2}$ mm Blechstärke. Als Leitungsstücke sind an die Kupfer- und Zinkcylinder an emporragenden Streifen in genügender Höhe Kupferdrähte von $1\frac{1}{2}$ mm Durchmesser angelöthet.

Die Lösungen der angewandten Salze enthielten stets auf ein Molecül wasserfreies Salz eine bestimmte Anzahl von Molecülen Wasser. Für Elemente, in denen Sulfate, Chloride und Nitrate von Zink und Kupfer untereinander gemischt wurden, nahm ich das Lösungsverhältniss 1:50, bei den Elementen jedoch, in denen diese Salze mit Acetaten in Mischung traten, nahm ich (der geringen Löslichkeit des Kupferacetats wegen) das Lösungsverhältniss 1:250.

Bei den Versuchen wurden zunächst je 40 ccm der Zinksalzlösungen in die Gläser und je 40 ccm der Kupfersalzlösungen in die gut ausgewässerten Thonzellen gegossen und die einzelnen Elemente erst unmittelbar vor der ersten Messung der electromotorischen Kraft bei jedem einzelnen zusammengestellt.

Die Beobachtungen fanden insgesamt bei wenig veränderter Zimmertemperatur von ca. 20° C. statt.

Um einen geeigneten Zeitpunkt auszumitteln, bei welchem die electromotorischen Kräfte der verschiedenen Combinationen untereinander verglichen werden sollten, untersuchte ich verschiedene Elemente eine längere Zeit hindurch nach deren Zusammensetzung. Es ergab sich, dass sich unmittelbar nach der Zusammensetzung die electromotorische Kraft der Zelle noch ziemlich stark veränderte und später nach etwa 30 Minuten namentlich bei den Nitratedelementen beständig abnahm, was sich auch fernerhin bei den Messungen bestätigte. — Zum Belege lasse ich hier einige Beobachtungsreihen folgen, um daran die Veränderlichkeit der electromotorischen Kraft ein und derselben Zelle zu verschiedenen Zeiten nach deren Zusammensetzung zu veranschaulichen. Die Electrometerausschläge sind in Hundertel-Scalentheilen angegeben; ein Normal Clark-

Element zeigte dabei bezw. Ausschläge von 43—48 Scalentheilen.

Reine Sulfate. Lösungsverh. 1:50.

Anfangs		3638	3467	3346	3344	3244	3525
Nach 10 Minuten		3713	3446	3433	3388	3294	3506
" 20 "		3704	3446	3446	3394	3356	3506
" 30 "		3700	3417	3467	3388	3363	3506
" 40 "		3683	3471				

Reine Chloride. Lösungsverh. 1:50.

Anfangs		3500	3567	3433	3467	3250	3131
Nach 10 Minuten		3638	3546	3550	3483	3350	3238
" 20 "		3638	3546	3592	3479	3350	3294
" 30 "		3628	3533	3596	3467	3350	3306
" 40 "		3617	3546	3571	3467		

Reine Nitrate. Lösungsverh. 1:50.

Anfangs		2808	2863	2429	2454	2546	2400
Nach 10 Minuten		2750	2817	2404	2475	2421	2388
" 20 "		2783	2663	2421	2404	2421	2356
" 30 "		2746	2546	2367	2396	2396	2300
" 40 "		2675	2450	2388	2379		

Mischungen von 1 Sulf. : 1 Nit.

Anfangs		3000	2819	2656
Nach 10 Minuten		2992	2788	2631
" 20 "		2950	2713	2638
" 30 "		2938	2700	2575

Mischungen von

	3 Sulf. : 1 Nit.		1 Sulf. : 3 Nit.		
Anfangs	3033	3054	2921	2956	2938
Nach 10 Minuten	3021	3037	2783	2813	2838
„ 20 „	2988	3010	2658	2719	2789
„ 30 „	2913	2987	2625	2675	2713

Mischungen von

	1 Chlor : 1 Nit.			3 Chlor : 1 Nit.		
Anfangs	2963	2763	2963	3038	2981	2831
Nach 10 Minuten	2958	2888	2956	3067	3044	2931
" 20 "	2946	2863	2944	3058	3056	2931
" 30 "	2950	2856	2931	3033	3038	2969

Reine Acetate. Lösungsverh. 1:250.

Anfangs		3313	3180	3225
Nach 10 Minuten		3444	3306	3356
" 20 "		3481	3306	3369
" 30 "		3531	3294	3388

Mischungen von			Lösungsverh. 1 : 250.			
			3 Acet. : 1 Nit.			1 Acet. : 1 Nit.
Anfangs			2394	2475	2844	2800 2738 2631
Nach 10 Minuten			2663	2700	2831	2675 2669 2706
" 20 "			2700	2738	2844	2644 2700 2769
" 30 "			2706	2731	2825	2625 2688 2763

Zur Vergleichung der electromotorischen Kräfte der verschiedenen Zellen untereinander wählte ich das Mittel aus der zweiten und dritten Ablesung. Die Resultate beziehen sich somit auf die 15 Minuten nach der Zusammensetzung der Zellen vorhandene Stärke der electromotorischen Kraft.

Für jede Sorte von Elementen, in denen nur Salze ein und derselben Säure verwendet wurden, sowie für jede Gruppe von Mischungen, benutzte ich besondere und immer dieselben Gefässe und Metallcylinder. Nach Beendigung einer jeden Versuchsreihe wurden die Gefässe ausgewaschen und die Metallcylinder geputzt und abgetrocknet. Die Thonzellen wurden eine jede in dem zugehörigen Glase unter Wasser von einer Versuchsreihe zur anderen aufbewahrt.

Resultate.

In den folgenden Tabellen sind die Resultate, welche aus den Messungen der electromotorischen Kräfte der untersuchten einfachen und Mischungselemente erhalten wurden, in Millivolt berechnet, zusammengestellt.

Die Messungen fanden in den Monaten Juni, Juli und August 1888 statt.

A. Salzlösungen im Verhältniss von 1 : 50 Molecülen.

Nitrate:						
855	881	862	863	894	851	Mittel: 867 Millivolt
Chloride:						
1091	1104	1098	1092	1091	1085	Mittel: 1094 Millivolt
Sulfate:						
1115	1108	1095	1106	1113	1090	1100 Mittel: 1104 Millivolt

Mischungen zwischen Nitraten und Sulfaten.

19 N : 1 S	9 N : 1 S	5 N : 1 S	3 N : 1 S	2 N : 1 S	1 N : 1 S
836	816	859	854	847	850
841	841	831	871	852	859
—	824	865	830	852	873
Mittel: 838	827	852	852	850	861 Millivolt

1 N:2 S	1 N:4 S	1 N:5 S	1 N:7 S	1 N:19 S
869	869	903	899	921
864	888	867	914	907
878	—	870	870	936
Mittel: 870	879	880	894	921 Millivolt

Mischungen zwischen Nitraten und Chloriden.

19 N:1 Ch	9 N:1 Ch	5 N:1 Ch	2 N:1 Ch	1 N:1 Ch	3 N:5 Ch	1 N:2 Ch
798	845	854	852	897	892	892
791	827	847	853	885	907	893
—	—	—	871	893	892	911
—	—	—	873	—	—	—
Mittel: 795	836	851	870	892	897	899 Millivolt

1 N:3 Ch	1 N:4 Ch	1 N:5 Ch	1 N:7 Ch	1 N:9 Ch	1 N:19 Ch
935	934	970	967	959	989
932	937	928	953	977	1011
894	—	954	—	—	1014
—	—	933	—	—	—
—	—	930	—	—	—
Mittel: 920	936	943	960	968	1005 Millivolt

Sehr kleine Mengen Chloride vermindern schon die electromotorische Kraft der Nitratelemente ganz erheblich: bei der Hinzufügung von einer ganz geringen Spur von Chloriden zu einem Nitratelement ergab sich die electromotorische Kraft von 774 Millivolt.

Mischungen zwischen Sulfaten und Chloriden.

19 S:1 Ch	7 S:1 Ch	3 S:1 Ch	1 S:1 Ch	1 S:3 Ch	1 S:7 Ch	1 S:19 Ch
1095	1082	1098 1088	1102	1097	1085	1086
Mittel: 1093 Millivolt						

B. Salzlösungen im Verhältniss von 1:250 Molecülen.

Acetate:	Chloride:	Nitrate:	Sulfate:
1137	993	732	1104
1123	965	762	1100
1126	989	735	Mittel: 1102 Millivolt
Mittel: 1129	982 Millivolt	730	
Mittel: 740 Millivolt			

Mischungen zwischen Acetaten und Sulfaten.

19Ac:1S	7Ac:1S	3Ac:1S	1Ac:1S	1Ac:3S	1Ac:7S	1Ac:19S
1135	1164	1151	1154	1145	1136	1099
—	1130	1126	1119	1105	1088	1089
—	1117	—	—	—	—	—
Mittel: 1135	1137	1138	1137	1125	1112	1094 Milliv.

Mischungen zwischen Acetaten und Chloriden.

19Ac:1Ch	7Ac:1Ch	3Ac:1Ch	1Ac:1Ch	1Ac:3Ch
1047	1074	1062	1048	1025
1078	1068	—	1031	1005
Mittel: 1063	1071	1062	1040	1015 Millivolt

1Ac:7Ch	1Ac:19Ch
972	980
1030	—
Mittel: 1001	980 Millivolt

Mischungen zwischen Acetaten und Nitraten.

19Ac:1N	7Ac:1N	3Ac:1N	5Ac:3N	1Ac:1N	3Ac:5N
962	954	952	900	899	792
900	920	878	883	904	849
—	—	884	—	897	—
Mittel: 931	937	905	892	900	820 Millivolt

1Ac:3N	1Ac:7N	1Ac:19N
810	816	811
771	846	813
Mittel: 790	831	812 Millivolt

Der Verlauf der Aenderung der electromotorischen Kraft mit der fortschreitenden Veränderung des Mischungsverhältnisses der beiden jeweilig angewandten Salzarten wird durch die beigegebenen Curven Taf. VII Fig. 5—6 veranschaulicht. In denselben sind als Ordinaten die Grössen der electromotorischen Kräfte in Volt aufgetragen. Die Abscissen sind derart gebildet, dass an den beiden Enden die electromotorischen

Kräfte der Elemente stehen, in denen nur Salze ein und derselben Säure verwendet wurden, während auf der dazwischen liegenden Strecke die electromotorischen Kräfte der Mischungselemente vertheilt sind entsprechend dem Mischungsverhältniss der beiden componirenden Salzarten.

Die Abweichungen der einzelnen Beobachtungen von den durch die Curven gegebenen Werthen liegen innerhalb der Grenzen der Beobachtungsfehler. Dieselben sind wohl wesentlich bedingt durch die nicht genau controlirbaren Veränderungen der Elemente: ungleich schnelles Zusammentreten der Lösungen in den Thonzellen, Aenderungen der Oberflächen der Electroden. Sie betragen höchstens

bei den Acetat-Elementen	8 Millivolt,
„ „ Chlorid-	10 „
„ „ Sulfat-	14 „
„ „ Nitrat-	27 „

Bei Mischungselementen erreichen dieselben noch höhere Werthe: sie steigen bei Elementen mit Mischungen

aus Chloriden und Sulfaten auf 12 Millivolt,	
„ Nitraten und Sulfaten	22 „
„ Acetaten und Sulfaten	25 „
„ Nitraten und Chloriden	28 „
„ Acetaten und Chloriden	32 „
„ Acetaten und Nitraten	55 „

Der Anblick der Curven lehrt, dass bei den aus Sulfaten und Chloriden, sowie aus Sulfaten und Acetaten und (abgesehen von der Senkung bei geringer Beimengung von Chloriden) auch bei den aus Chloriden und Acetaten gemischten Elementen nahezu die dem Verhältniss der angewendeten Salzmen gen entsprechenden Mittelwerthe der electromotorischen Kräfte der Einzelemente auftreten.

Die Abweichungen von der geraden Linie hängen von den Stoffen der angewandten Zwischensubstanzen und von dem gegenseitigen Mengenverhältniss derselben ab. Meist sind sie negativ, nur bei den Mischungen zwischen Nitraten und Acetaten sind sie bei stärkerem Ueberwiegen der Nitrate positiv gefunden worden. Sie wuchsen stark an bei geringen Zusätzen von Nitraten

in allen betr. Mischungselementen und erreichten den grössten Werth von 180 Millivolt oder etwa 16⁹/₁₀ der gemessenen electromotorischen Kraft bei den Mischungen zwischen Nitraten und Sulfaten (im Verhältniss 1:7) und denen zwischen Nitraten und Acetaten (im Verhältniss 1:19). Alle Elemente, in welchen Chloride vorhanden waren, zeigten auf der Oberfläche des Wassers nach längerem Stehen ein irisirendes Häutchen; auch bemerkte ich, dass sich in solchen Elementen, wie Braun¹⁾ ebenfalls angibt, das Kupfer mit einer Schicht von Kupferchlorür überzieht.

Eine Aenderung der Temperatur in den Zellen nach dem Zusammengiessen der verschiedenen Salzlösungen liess sich, wie sich aus mehrfachen Versuchen ergab, mit dem Thermometer in keinem Falle bemerken. Sie ist also jedenfalls sehr gering. Auch Paalzow²⁾, welcher den Zusammenhang zwischen der electromotorischen Kraft galvanischer Zellen und der bei der Vermischung der betr. Flüssigkeiten auftretenden Wärme untersuchte, fand ebenso, dass beim Vermischen von Zinkacetat und Zinksulfat keine Temperaturveränderung wahrzunehmen ist. Damit stimmt gut überein, dass gerade bei der Combination von Sulfaten und Acetaten eine wesentliche Abweichung der betreffenden Curve von der geraden Verbindungslinie der Endwerthe nicht beobachtet wurde.

Es ist hienach zu vermuthen, dass diejenigen Salze, welche in den Mischungselementen nicht die mittlere electromotorische Kraft ergeben, chemisch auf einander einwirken. Freilich lassen sich diese Processe selbst noch nicht übersehen. Sie könnten etwa mit den partiellen Dissociationen der Salze in den wässerigen Lösungen zusammenhängen, die bei den Mischungselementen zu weiteren gegenseitigen Einwirkungen Veranlassung geben könnten.

Dass in der That derartige Vorgänge, welche in dem Verhältniss der Salze zu ihrem Lösungswasser beruhen, hier eine Rolle mitspielen, erscheint mir sicher und geht schon daraus hervor, dass die electromotorischen Kräfte von einfachen galvanischen Ketten mit Salzen nur ein und derselben

1) Braun, Wiedemann, L. v. d. Electricität II S. 883.

2) Paalzow, Pogg. Ann., Jubelband. p. 647. 1874.

Säure bei verschiedenen Concentrationen der Salzlösungen Veränderungen aufweisen. Diese Thatsache, an vielen Elementen von verschiedenen Seiten beobachtet¹⁾, geht auch aus meinen Untersuchungen hervor.

Es betrug:

	in dem Lösungsverhältniss	
	1 : 50	1 : 250
die electromotorische Kraft	Millivolt	
der reinen Sulfatelemente	1104	1102
„ „ Chloridelemente	1094	982
„ „ Nitratedelemente	867	740

Man erkennt daraus, dass die Chlorid- und die Nitratedelemente bei Anwendung stärker verdünnter Salzlösungen geringere electromotorische Kräfte zeigen, während die Sulfatedelemente auch bei verschiedener Concentration die gleiche electromotorische Kraft haben. Denn die gefundene Abweichung von 2 Millivolt liegt noch innerhalb der für reine Sulfatedelemente im Maximum 2,3 Millivolt betragenden Versuchsfehler.

Auch Alder Wright²⁾ giebt an, dass in der Daniellkette (entsprechend meinen Sulfatedelementen) die electromotorische Kraft nahezu unverändert bleibt bei verschiedener, aber (wie es auch bei allen meinen Versuchen der Fall war) immer gleichmässig veränderter Concentration der beiden Salzlösungen. Er führt auch an, dass meinen Nitratedelementen analog zusammengesetzte Zellen mit fortschreitender Verdünnung der Lösungen in ihrer electromotorischen Kraft abnehmen. Meinen Chloridedelementen entsprechende Zellen hat er nur bei einer Concentration untersucht.

Am Schlusse des Berichtes dieser Untersuchungen fühle ich mich verpflichtet, meinen verehrten Lehrern, Herrn Prof. Volkmann und Herrn Geheimrath Wiedemann meinen ergebensten Dank auszudrücken.

1) Svanberg, Pogg. Ann. **73**. p. 290. 1847. J. Regnault, Ann. de chim. et de phys. **44**. p. 453. 1855. Streintz, Carl's Rep. d. Phys. **15**. p. 6. 1879. Baumgartner, ebenda **15**. p. 105. 1879. Fromme, Wied. Ann. **18**. p. 326. 1879. Braun, Wied. Ann. **16**. p. 561. 1882. **17**. p. 593. 1882. Alder Wright, Phil. Mag. (5) **17**. p. 282. 1884. **19**. p. 209. 1885.

2) Alder Wright, a. a. O.