genügende Auskunft über diesen Strom läßt sich freilich jetzt noch nicht ertheilen, nur so viel steht zunächst nach den Beobachtungen fest, daß dieser den Spiegel ablenkende Strom in die ganze Art und Weise des Batteriestroms sehr unwesentlich eingreift.

VI. Ueber die Benutzung von Eisenchlorid zu galvanischen Säulen; von A. v. Eccher aus Mexxo Lombardo in Süd-Tyrol. ---

In den *Compt. rend. tom. LX, p. 458* findet sich eine kurze Notiz, in welcher Hr. Duchemin der Akademie eine Verbesserung der Bunsen'schen Säule vorlegt, die darin besteht, die Salpetersäure durch Eisenchlorid zu ersetzen. Gewiß wäre es sehr erwünscht, die durch ihre Dünste schädliche Salpetersäure durch irgend eine andere, für den Gebrauch weniger lästige Flüssigkeit zu ersetzen. Indefs scheint es nicht leicht ein solches Ersatzmittel zu finden, da die electromotorische Kraft zwischen der Salpetersäure und der Kohle sehr bedeutend ist, und dieselbe sich während längerer Schließung der Säule nur sehr wenig ändert, und auch die Salpetersäure eine vorzügliche Leitungsfähigkeit besitzt.

Zwar kann das saure chromsaure Kali mit Schwefelsäure versetzt als Ersatz für die Salpetersäure angewendet werden, allein Hr. Poggendorff hat gezeigt, daß zwar die electromotorische Kraft eines Zink-Kohle-Elementes mit doppelt chromsaurem Kali und Schwefelsäure nahe gleich ist der eines solchen Elementes mit Salpetersäure, daß aber der wesentliche Widerstand des ersteren sehr viel größer ist, nämlich gleich 12,28, wenn der des letzteren, des Bunsen'schen Elementes, gleich 6,30. Auch vermindert sich die Intensität in einem solchen, mit Chromsäurelösung zusammengesetzten Element nach längerem Schließen sehr bedeutend,

indem sich die Chromsäure reducirt. Es war wahrscheinlich, daß dieser letztere Uebelstand auch bei dem neuen, von Hrn. Duchemin angegebenen Element sich zeigen würde, daß nämlich durch Reduction des Eisenchlorids die Wirksamkeit des Elementes während längerer Schließung sinken würde. Da von Hrn. Duchemin bis jetzt keine Angaben, weder über die electromotorische Kraft noch über die anderen Constanten seines Elementes vorhanden sind, so schien es, bei der großen Wichtigkeit, welche ein geeigneter Ersatz für die Salpetersäure des Bunsen'schen Elementes gewähren würde, wünschenswerth, die electromotorische Kraft und den Widerstand des neuen Elementes zu bestimmen.

Es wurde deshalb in dem Bunsen'schen und auch in dem Grove'schen Element die Salpetersäure durch Eisenchlorid ersetzt, und die Eigenschaften dieser Elemente wurden untersucht. Zunächst wurde die electromotorische Kraft dieser Combinationen bei verschiedenen Concentrationen der Eisenchloridlösung bestimmt. Ich bediente mich für diese Untersuchungen der von Poggendorff angegebenen Methode zur Bestimmung der electromotorischen Kraft inconstanter Säulen, jedoch in der von Bosscha angegebenen Modification. Als Normalelement diente ein Grove'sches Element, das stets in ganz gleicher Weise zusammengesetzt wurde, nämlich mit Schwefelsäure bestehend aus 1 Th. Säure von 1,818 spec. Gewicht und 5 Theilen Wasser, und mit Salpetersäure von 1,35 spec. Gewicht. Das Normalelement wurde mit dem zu vergleichenden in entgegengesetztem Sinne verbunden. Außerdem befand sich in dem Stromkreise in der Nähe des zu untersuchenden Elementes ein Galvanometer. Zwei Punkte des Bogens waren durch einen Draht verbunden, der als Brücke diente, in welche ein Rheostat eingeschaltet war. Durch Verstellen des letzteren wurde die Stromintensität im Stromkreise des zu untersuchenden Elementes auf Null gebracht; sodann wurde ein bekannter Widerstand zunächst dem Normalelement ein-

geschaltet, und durch neues Einstellen des Rheostaten die Intensität abermals auf Null gebracht.

Bezeichnet E_1 die electromotorische Kraft des Normalelementes, E_2 die des zu untersuchenden Elementes, a den in den Bogen des Normalelementes eingefügten Widerstand, b den Widerstand der bei der zweiten Einstellung des Rheostaten eingeschalteten Windungen, so ist:

$$E_2 = E_1 \frac{b}{a+b}$$

Nach diesem Verfahren wurden die folgenden Resultate erhalten, bei welchen die electromotorische Kraft des Normalelementes gleich 1 gesetzt ist.

Amalgamirtes Zink in verdünnter Schwefelsäure (1 Th. Säure von 1,818 spec. Gew. und 5 Th. Wasser), Platin oder Kohle in Eisenchloridlösung.

Concentration der Eisenchloridlösung	Electromotorische Kraft	
	des Zink-Platin- Elementes	des Zink-Kohle- Elementes
5 Proc.	0,92300	0,89121
10 "	0,92242	0,89011
15 "	0,92239	0,89006
20 "	0,92271	0,89001
Gesättigt	0,92457	0,89010

Die Zahlen für die electromotorischen Kräfte bei verschiedenen Concentrationen der Eisenchloridlösung weichen so wenig von einander ab, daß man danach annehmen muß, dieselben seyen von der Verschiedenheit des Salzgehaltes der Lösung gänzlich unabhängig. In wie weit dies auch für andere Salze der Fall ist, werde ich in einer folgenden Abhandlung mittheilen.

Man ersieht aus den Zahlen, daß die Summe der electromotorischen Kräfte des Eisenchlorids zum Platin, resp. zur Kohle, und zur Schwefelsäure nicht viel geringer ist als die der Salpetersäure.

Es kam nun hauptsächlich darauf an zu untersuchen, ob und wie weit die GröÙe dieser electromotorischen Kraft bei längerer Schließung der Säule sich ändert. Zu diesem

Zweck wurde die electromotorische Kraft eines frisch zusammengesetzten Zink-Platinelementes bestimmt, in welchem das Platin in einer 20 Proc. Eisenchlorid enthaltenden Lösung, das Zink in der oben angegebenen verdünnten Schwefelsäure stand. Dieselbe ergab sich gleich 0,92469. Dann wurde das Element mit einem Drath geschlossen, der gerade 1 Siemens'sche Einheit Widerstand hatte, und blieb so 24 Stunden stehen. Nach dieser Zeit zeigte sich das Platin vollständig mit einem schwarzen Ueberzug von reducirtem Eisen bedeckt, und als nun wiederum die electromotorische Kraft bestimmt wurde, ergab sich dieselbe gleich 0,41693. Wurde die Platinplatte aus der Zelle herausgenommen, das anhaftende Eisen vorsichtig entfernt, dieselbe dann wieder eingetaucht, und nun wiederum die electromotorische Kraft bestimmt, während alles andere ungeändert blieb, so ergab sich dieselbe auf 0,74591 gestiegen.

Um den Einfluss der Dauer der Schließung auf die Reduction des Eisens und auf die Wirkungsfähigkeit der Säule zu untersuchen, wurden noch folgende Versuche ausgeführt.

Ein dem oben angegebenen gleich zusammengesetztes Element, dessen electromotorische Kraft E anfangs gleich 0,92470 war, wurde mit einem Widerstand von 32 Siemens'schen Einheiten geschlossen, und nach verschiedenen Zeiten seine electromotorische Kraft bestimmt. Nach den ersten 24 Stunden war $E = 0,82561$; nach 72 Stunden $= 0,45366$, das Platin war dabei schon mit einem schwarzen Ueberzug von Eisen bedeckt; nach 120 Stunden war $E = 0,41236$. Nun wurde die Säule während 30 Minuten geöffnet; der Niederschlag auf dem Platin verschwand, und die electromotorische Kraft war jetzt $E = 0,61629$. Dann wurde das Element wieder durch den nämlichen Widerstand geschlossen, und nach Verlauf von 18 Stunden war $E = 0,38186$. Als nun das Element wiederum geöffnet wurde, verschwand der Niederschlag von Eisen in etwa einer Stunde, und eine neue Bestimmung ergab alsdann $E = 0,60734$. Das Element blieb hierauf 24 Stunden un-

geschlossen, nach welcher Zeit sich E auf 0,70394 gestiegen ergab. Es wurde dann dasselbe Element mit einem Widerstand von nur einer Siemens'schen Einheit geschlossen;

nach 24 Stunden war $E = 0,33333$,

nach weiteren 18 Stunden $= 0,29577$,

nach weiteren 24 Stunden $= 0,23077$,

nach weiteren 48 Stunden $= 0,16666$,

nach weiteren 24 Stunden $= 0,14192$,

Es wurden nun der Eisenchloridlösung einige Tropfen Salzsäure zugesetzt, welche das ausgeschiedene Eisen sofort lösten; wonach $E = 0,77273$ sich zeigte. Das Element wurde dann wiederum mit einer Siemens'schen Einheit Widerstand geschlossen, nach 6 Stunden war $E = 0,23076$; nach wiederholtem Zusatz von Salzsäure $E = 0,84240$. — Hieraus sieht man, daß die electromotorische Kraft des Eisenchloridelementes bei längerer Schließung sehr schnell abnimmt, und wenn dieselbe auch nach dem Auflösen des am Platin abgeschiedenen Eisens mittelst Chlorwasserstoffsäure wieder bedeutend steigt, so tritt beim Schließen des Stromes wiederum die Abnahme ein, und eine Constanz des Stromes ist nicht zu erreichen.

Um den Einfluß der Dauer der Schließung bei den verschiedenen Elementen zu vergleichen, wurde die Veränderung von dem mit Eisenchloridlösung zusammengesetzten Zink-Kohle- und Zink-Platin-Element und von dem gewöhnlichen Grove'schen Element bestimmt. Die electromotorischen Kräfte waren die des Grove'schen Elementes $E = 1$ gesetzt: für das Kohle-Eisenchlorid-Element $E_1 = 0,89002$, für das Platin-Eisenchloridelement $E_2 = 0,92491$. Jedes der drei Elemente wurde dann mit einem Widerstand von 13 Siemens'schen Einheiten geschlossen. Nach 18 Stunden waren die electromotorischen Kräfte, verglichen mit einem frisch zusammengestellten Grove'schen Element: $E = 1,125$, $E_1 = 0,73506$, $E_2 = 0,75431$.

Die electromotorischen Kräfte waren nach der von Bosch angegebene Abänderung der Poggendorff'schen

Methode bestimmt, bei welcher die zu vergleichenden Elemente in gleichem Sinne in den Stromkreis eingeschaltet werden. E ergab sich bei wiederholten Versuchen immer größer als 1; dies mag davon herrühren, daß die durch theilweise Zersetzung der Salpetersäure gebildete rauchende Salpetersäure gegen Platin eine stärkere electromotorische Kraft hat als die reine Salpetersäure. Nach der angegebenen Schließung von 18 Stunden hatte sich übrigens in dem Platin - Eisenchlorid - Element am Platin noch kein Eisen ausgeschieden.

Die drei Elemente blieben nun mit demselben Widerstand 24 Stunden geschlossen, nach welcher Zeit Platin und Kohle sich mit abgeschiedenem Eisen bedeckt zeigten. Es ergab sich

$$E = 1,01875$$

$$E_1 = 0,28498$$

$$E_2 = 0,29328.$$

Die beiden Elemente mit Eisenchlorid blieben alsdann 2 Stunden ungeschlossen, der Eisenniederschlag am Platin verschwand, der an der Kohle nicht, dieselbe wurde deshalb mit einer Feder vorsichtig gereinigt. Es war alsdann

$$E_1 = 0,76471$$

$$E_2 = 0,81818.$$

Nachdem die Elemente wiederum in derselben Weise 24 Stunden geschlossen geblieben waren, war

$$E = 0,93469$$

$$E_1 = 0,26829$$

$$E_2 = 0,28326.$$

Nach weiteren 24 Stunden:

$$E_1 = 0,25981$$

$$E_2 = 0,28211.$$

Der gebildete Eisenniederschlag verschwand nicht, als die Elemente ungeschlossen 2 Stunden stehen blieben. Auch bei Zusatz von einigen Tropfen Salzsäure löste sich das ausgeschiedene Eisen nicht bei geschlossener Kette, wohl aber wenn der Strom geöffnet war, wieder auf. Es war alsdann:

$$E_1 = 0,76102$$

$$E_2 = 0,76331.$$

Das durch die Zersetzung aus dem Eisenchlorid gebildete Eisenchlorür läßt sich durch Erhitzen mit Zusatz von Salzsäure mit Salpetersäure leicht in Chlorid zurückführen. Als die von der Kohle und dem Platin abgegossenen Lösungen auf diese Weise behandelt worden waren, wurden mittelst derselben die Elemente wieder zusammengesetzt, und ergaben

$$E_1 = 0,88080$$

$$E_2 = 0,89600.$$

Diese Zahlen stimmen nahezu mit den Anfangswerthen von E_1 und E_2 überein, so daß die Säule also zwar nicht constant ist, aber ihre electromotorische Kraft sich mit geringem Aufwand immer wieder auf den hohen Anfangswerth zurückbringen läßt. Da die Abnahme der electromotorischen Kraft der Eisenchlorid-Kohle-Zink- und Platin-Zinkelemente darin ihren Grund hat, daß die Oberfläche der in die Eisenchloridlösung tauchenden Electroden sich mit Eisen belegt und die electromotorische Kraft des Eisens gegen die Flüssigkeit zu den vorhandenen electromotorischen Kräften hinzutritt, so versuchte ich die electromotorische Kraft der genannten Elemente bei Anwendung von reinem Eisen statt Kohle oder Platin zu bestimmen. Dieselbe ergab sich gleich 0,31034. Nachdem das Element 24 Stunden lang mit einem Widerstand von 4 Siemens'schen Einheiten geschlossen worden war, war dieselbe = 0,21477, nach weiteren 48 Stunden = 0,19191. — Um die Wirksamkeit verschiedener Elemente zu vergleichen, muß aber außer ihren electromotorischen Kräften auch ihr innerer Widerstand bekannt seyn. Um diesen für die oben genannten zu vergleichenden Elemente zu bestimmen, wurde in den Schließungsbogen des Elementes eine Tangentenboussole und ein Rheostat eingeschaltet. Die Intensität wurde mittelst der Boussole bestimmt, und der Rheostat dann so eingestellt, daß die nun zu beobachtende Ablenkung der Nadel der Hälfte der zuerst gefundenen Intensität entsprach.

Der wesentliche Widerstand des Elementes ist dann gleich dem Widerstand der zuletzt eingeschalteten Rheostatenwindungen weniger dem bekannten Widerstand des übrigen Schließungsbogens. Ist W der wesentliche Widerstand, w der bekannte Widerstand des Schließungsbogens bei der Intensität J , w_1 der Widerstand der eingefügten Rheostatenwindungen bei der Intensität $\frac{J}{2}$, so ist

$$J = \frac{E}{w + W}$$

$$\frac{J}{2} = \frac{E}{w + W + w_1}$$

$$W + w = w_1 \text{ oder } W = w_1 - w.$$

Dies wurde für die verschiedenen Elemente wiederholt mit Anwendung von gleichen, bis zu gleicher Höhe mit Flüssigkeit gefüllten Thoncyllindern, und bei möglichst gleichmäßiger Stellung der verschiedenen Theile der Elemente. Die Vergleichung eines Grove'schen Elementes mit einem Eisenchlorid-Platin-Zink-Element ergab für das letztere, den Widerstand des Grove'schen Elementes gleich 1 gesetzt:

Gehalt der Lösung an Eisenchlorid.	Wesentlicher Widerstand des Elementes $G. El = 1.$
5 Proc.	34,32
10 „	7,14
15 „	4,28
20 „	2,42
Gesättigte Lösung	2,14

Die Vergleichung des Bunsen'schen Zink-Kohle-Elementes mit dem entsprechenden Eisenchlorid-Element ergab den Widerstand des ersteren gleich 1 gesetzt:

Gehalt der Lösung an Eisenchlorid.	Wesentlicher Widerstand des Elementes $B. El = 1.$
5 Proc.	50
10 „	20
15 „	11,66
20 „	4,78
Gesättigte Lösung	4,16

Die Bestimmungen des Widerstands der Eisenchloridlösungen allein, welche in einem länglichen Glasgefäß mit Anwendung von Platinelektroden ausgeführt wurden, haben in Siemens'schen Einheiten ausgedrückt folgende Werthe:

Gehalt der Lösung an Eisenchlorid.	Widerstand in Siemens'schen Einheiten.
5 Proc.	15,53312
10 »	10,54017
15 »	8,34350
20 »	7,37137
Gesättigte Lösung	6,77022

Der wesentliche Widerstand der Eisenchlorid-Elemente zeigt sich also auch bei Anwendung concentrirter Lösungen als so bedeutend, daß der Vergleich mit dem Bunsen'schen und Grove'schen Element sich durchaus ungünstig für die ersteren herausstellt.

Das Eisenchlorid kann also so wenig wie die Chromsäurelösung als geeigneter Ersatz für die Salpetersäure in dem Bunsen'schen und Grove'schen Element gelten. Die Zink-Kohle- und Zink-Platin Elemente mit Eisenchlorid haben zwar ziemlich bedeutende elektromotorische Kräfte, doch nehmen diese bei längerem Schluß der Säule alsbald ab, indem Platin und Kohle sich mit reducirtem Eisen bedecken. Ueberdies ist der wesentliche Widerstand dieser Elemente so viel größer als der des Grove'schen und Bunsen'schen, daß bei geringem äußeren Widerstand die Stromintensität bedeutend schwächer ist als bei diesen. Indessen ist es möglich, daß für gewisse Anwendungen, für die Telegraphie die angegebenen Elemente geeignet wären, indem dabei gegen den vorhandenen bedeutenden äußeren Widerstand eine Vermehrung des inneren Widerstandes der Säule nicht ins Gewicht fällt, und bei der geringen Intensität des in diesem Falle zu Stande kommenden Stromes die Abscheidung von metallischem Eisen erst nach längerer Zeit eintreten würde. Wo es sich um die Herstellung kräftiger constanter Ströme bei beliebigem äußeren

Widerstand handelt, ist man gegenwärtig noch immer auf die Benutzung der Grove'schen oder Bunsen'schen Combination mit Anwendung der Salpetersäure angewiesen.

**VII. Ueber die Wärmecapacität verschiedener Bodenarten und deren Einfluss auf die Pflanze, nebst kritischen Bemerkungen über Methoden der Bestimmung derselben;
von Dr. Leopold Pfaundler,
Privatdocent in Innsbruck.**

Zweck der Untersuchung.

Eine Bestimmung der Wärmecapacität der Bodenarten scheint vielleicht in so fern eine nutzlose Arbeit zu seyn, als die wechselnde und zum Theil chemisch undefinirbare Zusammensetzung der letzteren der Erkenntniß von Gesetzmäßigkeiten hindernd in den Weg treten muß.

Es war aber nicht meine Absicht Gesetze für den Zusammenhang zwischen chemischer Zusammensetzung und Wärmecapacität der Erdarten zu ermitteln, oder zu bestätigen, da dieses Problem in der Hauptsache bereits durch die Untersuchungen von Regnault, Neumann, Kopp etc. über die spec. Wärmen chemischer Verbindungen als gelöst zu betrachten ist. Ich hätte eher umgekehrt die Wärmecapacität der Erden aus ihrer Zusammensetzung berechnet, wenn nicht eine directe Bestimmung der ersteren viel schneller und sicherer zum Ziele führte.

Der Zweck meiner Bestimmungen war also ein anderer, den ich hiermit darlegen will.

Unsere Kenntnisse über den Vegetationsproceß lassen uns in demselben, so mangelhaft wir auch seine einzelnen Phasen kennen, ein Bogenstück aus dem Kreislauf der Stoffe erblicken. Seit Liebig nachgewiesen, daß die in