

VII. *Ueber die constanten Ketten von Bunsen, Grove und Daniell, insbesondere über die Abhängigkeit ihrer electromotorischen Kraft von der Concentration der Flüssigkeiten;*
von Carl Fromme.

Bei der stattlichen Zahl von Untersuchungen, die wir über electromotorische Kräfte besitzen¹⁾, muss es auffällig erscheinen, dass, wenigstens für die electromotorische Erregung zwischen Metallen und Flüssigkeiten, der Einfluss der Concentration der letzteren so selten festgestellt worden ist.

Für die zwischen zwei Flüssigkeiten auftretenden Kräfte ist derselbe in bestimmter Weise nachgewiesen von Worm-Müller und E. du Bois-Reymond, ebenso für einige Elemente aus zwei Metallen und zwei Flüssigkeiten von Worm-Müller, Raoult und Regnaud. Dagegen besitzen wir für die gerade zu wissenschaftlichen Untersuchungen meist verwandten constanten Ketten von Daniell, Grove und Bunsen nur einige wenige Angaben von Svanberg und Poggendorff. Die des erstern beziehen sich auf das Daniell'sche, die des letztern auf das Grove'sche Element; während wir in Betreff des Bunsen'schen ganz ohne Anhaltspunkte sind.²⁾

Die nach Wheatstone's Methode angestellten Versuche Svanberg's ergeben, dass die electromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes mit Verdünnung der das Zink umgebenden Zinkvitriollösung ein wenig zu-, der verdünnten Schwefelsäure (dieses wenigstens beim Gebrauche amalgamirten Zinks) oder einer Lösung von schwefelsaurem Kali dagegen ein wenig abnimmt, dass sie abnimmt mit Verdünnung der Kupfervitriollösung.

Die Versuche Poggendorff's, bei welchen die Ohm'sche

1) Wied. Galv. (2) I. p. 367—412.

2) Nach Schluss der Beobachtungen sind noch zwei hierher gehörige Arbeiten erschienen. S. Abschn. IV.

Methode zur Anwendung kam, lassen erkennen, dass sowohl mit Verdünnung der Schwefelsäure als der Salpetersäure die electromotorische Kraft des Grove'schen Elementes abnimmt.

Die nachfolgenden Untersuchungen stellen sich zur Aufgabe, diese Lücke, vor der Hand freilich nur theilweise, auszufüllen, indem sie zunächst für die wichtigsten Combinationen aus Metallen und Flüssigkeiten, für die constanten Ketten von Grove, Bunsen und Daniell den Einfluss der Concentration der Flüssigkeiten auf ihre electromotorische Kraft ermitteln.

I. Die electromotorische Kraft des Grove'schen und Bunsen'schen Elementes in ihrer Abhängigkeit von der Concentration der Salpetersäure.¹⁾

Die benutzten Grove'schen Elemente hatten Zinkcylinder von 92 mm Höhe und 65 mm äusserem Durchmesser, S-förmige Platinbleche und hielten 0,3 cdm Schwefel- und 0,1 cdm Salpetersäure. Die Bunsen'schen hatten Zinkcylinder von 182 mm Höhe und 90 mm äusserem Durchmesser, parallelepipedische Kohlestücke und hielten 0,8 cdm Schwefel- und 0,37 cdm Salpetersäure. Die Kohlestücke waren sehr hart, zeigten ein ziemlich verschiedenes äusseres Ansehen, erwiesen sich aber, sowohl in Bezug auf ihr Absorptionsvermögen für Wasser²⁾, als auch auf ihr galvanisches Verhalten sehr gleich.

Die Schwefelsäure hatte ein specifisches Gewicht von 1,1, das Zink war immer amalgamirt. Die Salpetersäure erhielt ich chemisch rein aus dem Laboratorium der Universität und zwar in Concentrationen von $C = 84,5$ und

1) Die in diesem Abschnitte mitgetheilten Resultate finden sich schon in der ausführlicheren Abhandlung: Ueber die constanten Ketten von Grove und Bunsen, Nachr. von der k. Ges. der Wiss. zu Göttingen. p. 135—159. 1879.

2) Ein Kohlestück absorbirte überhaupt, d. h. während 11 Tagen, nur 3,3 Proc. seines anfänglichen Gewichtes, wovon $\frac{1}{3}$ auf die ersten 20 Minuten, $\frac{2}{3}$ auf die ersten zwei Stunden fallen.

$C = 96$. Aus diesen wurden zuerst folgende Concentrationen hergestellt:

1) 84,5,	2) 76,4,	3) 64,6,	4) 54,3,
5) 44,3,	6) 33,8,	7) 25,6,	8) 18,6.

Später wurden noch untersucht: 00,96 und 0,90.

a) Messungen nach der Ohm'schen Methode. Der Stromkreis enthielt eine Tangentenbussole mit zwei Windungen dicken Drahtes von 401,6 mm Halbmesser, welche mit Fernrohr und Scala beobachtet wurde, einen Siemens'schen Rheostaten und zwei Quecksilbernäpfchen zum Wechseln des Stromes, sonst nur kurze, zur Verbindung dienende Drähte. Es wurde meist beobachtet bei den Widerständen 20, 10, 7 und 5 und zwar in der angegebenen Reihenfolge. Nach $W = 5$ wurde gewöhnlich noch einmal $W = 20$ geprüft. In den verschiedenen Säuren wurde das gleiche Platinblech resp. Kohlestück benutzt, vor dem Wechseln der Säure wurde es nur sorgfältig mit einem leinenen Tuche abgewischt. Ebenso blieben Thon- und Zinkcylinder ungeändert, wogegen die Schwefelsäure beim Wechseln der Salpetersäure immer erneuert wurde. Die Beobachtungen geschahen in der Reihenfolge $S_1, S_2 \dots S_8$. Die Einstellung der Nadel der Tangentenbussole wurde gewöhnlich fünfmal beobachtet, dreimal nach der einen und zweimal nach der andern Seite der Scala. Die angegebenen Ablenkungen sind die hieraus berechneten Mittelwerthe. Unter $W = 20$ finden sich noch die Ablenkungen, welche aus den ersten Umkehrpunkten der Nadelschwingungen berechnet sind. Davon gilt die erste für den ersten Stromschluss, die zweite für eine nach $W = 5$ folgende Beobachtung. Die Zeit, während welcher sich ein bestimmter Widerstand in dem Stromkreise befand, betrug circa zehn Minuten.

Die Entfernung der Scala vom Spiegel war 2941 Sc., die Horizontalintensität am Orte der Tangentenbussole $T = 1,9483$.

Tabelle 1. Ablenkung in Scalentheilen.

	Säure	$W=20$	Aus Umkehr- punkten		$W=10$	$W=7$	$W=5$
Grove'sches Element.	1. ¹⁾	88,81	88,2	89,6	170,63	237,26	321,31
	2.	90,00	89,6	—	173,54	241,99	328,35
	3.	89,48	88,7	90,8	173,60	242,97	331,52
	4.	90,23	88,6	90,8	175,43	245,44	334,54
	5. ²⁾	88,01	87,3	88,1	170,29	237,77	323,78
	6. ³⁾	84,55	84,4	86,1	163,90	229,02	312,95
	7.	81,62	79,9	82,4	155,21	213,85	288,81
	8. ⁴⁾	69,87 ⁵⁾	55,4	79,3	133,65 ⁵⁾	190,82 ⁵⁾	254,05 ⁵⁾
		74,25 ⁶⁾	—	—	140,85 ⁶⁾	193,97 ⁶⁾	255,55 ⁶⁾
Bunsen'sches Element.	1. ⁷⁾	101,30	102,2	102,4	198,24	277,89	379,87
	2.	99,41	101,0	100,4	194,26	272,69	373,68
	3.	96,40	98,1	96,5	187,69	263,29	360,39
	4. ⁸⁾	94,31	95,7	94,9	184,52	259,31	355,71
	5.	92,46	94,0	93,1	180,57	253,56	347,59
	6.	90,75	92,4	91,2	176,93	248,41	340,08
	7. ⁹⁾	90,57	92,7	90,4	175,66	246,01	336,71
	8.	88,48	90,1	88,9	172,28	241,20	329,73

Hieraus berechnen sich folgende Werthe der electromotorischen Kraft:

Tabelle 2.

	Säure	$W=20$ u. $W=10$	$W=20$ u. $W=7$	$W=20$ u. $W=5$	$W=10$ u. $W=7$	$W=10$ u. $W=5$	$W=7$ u. $W=5$	Mittel
Grove'sches Element.	1.	19,619	19,549	19,509	19,321	19,292	19,249	19,423
	2.	19,802	19,734	19,706	19,509	19,517	19,529	19,633
	3.	19,560	19,508	19,481	19,337	19,324	19,301	19,418
	4.	19,680	19,651	19,639	19,558	19,558	19,557	19,607
	5.	19,293	19,244	19,210	19,080	19,045	18,993	19,144
	6.	18,497	18,457	18,433	18,328	18,310	18,282	18,384
	7.	18,233	18,177	18,106	17,994	17,857	17,655	18,004
	8.	—	—	—	—	—	—	—

- 1) 25. 9. 1878. Nachmittags.
- 2) Zn frisch amalgamirt.
- 3) 26. 9. 1878. Morgens. Zn frisch amalgamirt.
- 4) 27. 9. 1878. Morgens. Zn frisch amalgamirt.
- 5) Anfängliche Ablenkung.
- 6) Nach 20 Minuten.
- 7) 27. 9. 1878. Nachmittags.
- 8) 28. 9. 1878. Morgens. Zn frisch amalgamirt.
- 9) Abends. Zn frisch amalgamirt.

	Säure	$W=20$	$W=20$	$W=20$	$W=10$	$W=10$	$W=7$	Mittel
		u. $W=10$	u. $W=7$	u. $W=5$	u. $W=7$	u. $W=5$	u. $W=5$	
Bunsen'sches Element.	1.	21,946	21,959	21,962	22,004	21,997	21,987	21,976
	2.	21,569	21,550	21,534	21,488	21,463	21,427	21,505
	3.	20,994	20,947	20,921	20,794	20,776	20,749	20,863
	4.	20,436	20,415	20,402	20,351	20,336	20,316	20,376
	5.	20,072	20,044	20,025	19,953	19,930	19,898	19,987
	6.	19,737	19,695	19,677	19,555	19,557	19,560	19,630
	7.	19,807	19,743	19,695	19,534	19,474	19,387	19,607
	8.	19,268	19,246	19,222	19,174	19,131	19,066	19,184

Eine Wiederholung der Beobachtungen mit dem Grove'schen Elemente und den Säuren 1, 2, 3, 4 und zwar in der Reihenfolge 2, 3, 4, 1 gab am 7. 10. 1878 folgende Mittelwerthe der electromotorischen Kraft.¹⁾

$$S_1 \cdot 19,210, \quad S_2 \cdot 19,895, \quad S_3 \cdot 19,831, \quad S_4 \cdot 19,697.$$

Eine Wiederholung der Beobachtungen mit dem Bunsen'schen Elemente bei den Säuren 5 und 7 gab am 8. 10. 1878, unter Benutzung eines andern Kohlestückes, die electromotorischen Kräfte.¹⁾

$$S_5 \cdot 20,175, \quad S_7 \cdot 19,993, \quad S_8 \cdot 20,112.$$

Aus den vorstehenden Versuchen folgt: Wenn das Grove'sche Element durch einen Widerstand geschlossen ist, welcher, wie es auch bei dem kleinsten, hier eingeschalteten noch zutrifft, erheblich ist gegen den Widerstand des Elementes, so nimmt die Stromstärke im Laufe der Beobachtung ein wenig zu.

Die Zunahme erfolgt mit grosser Regelmässigkeit, sie zeigt sich nicht nur im Laufe einer ganzen Beobachtungsreihe (Tab. 1 erste Spalte $W=20$), sondern schon im Laufe einer Beobachtung mit einem der Widerstände 20, 10, 7 oder 5. Die drei Ablenkungen, aus denen je eine Zahl der Tab. 1 das Mittel ist, bilden fast ausnahmslos eine aufsteigende Reihe. Von auffälliger Grösse war die Zunahme aber nur bei S_8 und zwar bei den Widerständen

1) Der Berechnung der electromotorischen Kraft ist der gleiche Werth der Horizontalintensität wie in Tabelle 1 und 2 zu Grunde gelegt, eine Annahme, deren Berechtigung nicht geprüft ist.

$W = 20, 10, 7$ und 5 , wogegen $W = 2$ (wegen der überwiegenden Polarisation im Elemente) eine Abnahme gab.

Beim Bunsen'schen Element findet sich an Stelle der Zunahme beim Grove'schen Elemente überall eine Abnahme der Stromstärke, und zwar mit nicht geringerer Regelmässigkeit.

Das Grove'sche Element liefert für Widerstände zwischen 20 und 5 S.-E. den stärksten Strom mit einer Salpetersäure von der ungefähren Concentration $C = 60$, entsprechend einem specifischen Gewichte von $\Delta = 1,4$. Die Unterschiede sind jedoch klein für grosse Differenzen in der Concentration.

Dieses Verhalten erklärt sich aus dem bekannten Gange der Leitungsfähigkeit der Salpetersäure, deren Maximum zwischen S_6 und S_7 liegt, und der aus Tab. 2 sich ergebenden Abhängigkeit der electromotorischen Kraft von der Concentration. Die electromotorische Kraft des Grove'schen Elementes ändert sich nämlich zwischen den Concentrationen 84 und 40 (wie sich nachher zeigen wird, sogar zwischen 96 und 40) nur sehr wenig, man kann sie innerhalb dieser Grenzen und in den Bedingungen der Versuche, bei welchen das Element von Strömen der Intensität $0,752$ bis $3,531$ durchflossen wurde, angenähert als constant betrachten.¹⁾

Die Beobachtungen Poggendorff's zeigen für geringere Concentrationen der Salpetersäure eine ähnliche Abnahme der electromotorischen Kraft wie die obigen, dagegen bestimmen sie das Verhältniss der electromotorischen Kraft bei rauchender Salpetersäure $\Delta = 1,4$ und solcher vom specifischen Gewicht $\Delta = 1,33$ zu $1,08$, also grösser, als die meinigen.

Das Bunsen'sche Element hat bei jeder Concentration der Salpetersäure eine grössere electromotorische Kraft als das Grove'sche, und die Stromstärke ist desto grösser, mit je stärkerer Säure es gefüllt ist. Seine electromotori-

1) Die Annahme einer anfänglichen Zunahme mit abnehmender Concentration ist vielleicht nicht ganz unberechtigt.

sche Kraft nimmt continuirlich ab mit abnehmender Concentration der Säure. Die Abnahme ist klein zwischen S_5 und S_7 , schreitet jedoch bis S_8 wieder schneller vor, vermuthlich wegen der in der schwachen Säure wenig vollständigen Aufhebung der Polarisation.

Bei beiden Elementen ist die electromotorische Kraft abhängig von der Stromstärke und zwar in grösserem Maasse, als die entsprechenden Angaben Crova's¹⁾ über das Grove'sche Element verrathen.

Die Veränderlichkeit ist beim Bunsen'schen Element kleiner als bei dem Grove'schen. (S. auch die Versuche unter Ib. Weitere Beiträge zur Kenntniss dieser Erscheinung sollen demnächst veröffentlicht werden.)

Dass auf die beobachtete Abnahme der electromotorischen Kraft mit wachsender Stromstärke nicht die Reihenfolge, in der die Beobachtungen angestellt wurden, von überwiegendem Einflusse sei, liess sich durch Umkehrung der Reihenfolge, wobei man von kleineren zu grösseren Widerständen aufstieg, leicht erweisen. Die Tab. 2 liefert auch keinen Anhaltspunkt dafür, dass der Zeitpunkt einer frischen Amalgamation des Zinks besonders einflussreich gewesen sei.

Dagegen war sehr wohl denkbar, dass der von der vorher gebrauchten Salpetersäure im Thoncyliner des Grove'schen oder Bunsen'schen Elementes und in der Kohle des letztern verbleibende Rest auf den Gang der electromotorischen Kraft bei der folgend zu benutzenden Säure influirte.

Dass ein Einfluss der angedeuteten Art stattfindet, lässt sich durch Beobachtungen nach der Methode, welche im Folgenden angewandt ist, leicht erweisen, doch ist er nicht gross.

b) Messungen mit einem empfindlichen Galvanometer unter Einschaltung eines grossen Widerstandes. Zur directen Messung der electromotorischen

1) Pogg. Ann. CLIII. p. 274. 1874.

Kraft diente eine Wiedemann'sche Spiegelbussole unter Einschaltung noch eines äussern Widerstandes von 9000 S.-E. Es wurde nur eine Rolle des dünnsten Drahtes und auch diese nur zur Hälfte benutzt. Ihre dem Magneten zugewandte Fläche stand 80 mm von diesem entfernt. Die Astasirung des Magnetes war ziemlich stark. Die Entfernung vom Spiegel zur Scala betrug 1500 Sc.

Die Beobachtungen wurden in der Weise angestellt, dass beim Grove'schen Elemente alles bis auf die Salpetersäure ungeändert blieb, jedoch beim Wechseln derselben Platinblech und Thoncylinder mit der dann zu gebrauchenden Säure ab-, resp. ausgespült wurden. Beim Bunsen'schen Elemente wurde der Thoncylinder ebenfalls vor dem Eingiessen der neuen Säure mit solcher ausgespült, aber es trat auch an die Stelle des eben benutzten Kohlestückes jedesmal ein frisches, nicht gebrauchtes, trockenes.

Von den untersuchten Kohlen wurden die acht ersten vorher miteinander verglichen, indem sie abwechselnd in ein übrigens unverändert bleibendes Element eingesetzt wurden. Es zeigten sich Differenzen, welche nicht 0,2 Proc. erreichten.

Die Salpetersäuren hatten die Concentrationen:

00) 96, 0) 90. 1) 86, 2) 78, 3) 61,
4) 55, 5. 45, 6) 35, 7) 28, 8) 20.

Die Beobachtungen geschahen in der Reihenfolge 00,0....8.

Tabelle 3.

	Grove	Bunsen		Grove	Bunsen
Säure	Ablenkung in Scalenthln.		Säure	Ablenkung in Scalenthln.	
00	399,30	395,49	4	360,03	360,41
0	391,18	391,24	5	354,21	360,56
1	384,41	388,15	6	347,50	360,95
2	377,84	378,18	7	343,36	357,89
3	367,05	366,11	8	336,20	360,26

Die angegebenen Zahlen sind Mittelwerthe aus einer grössern Reihe von Ablenkungen. Beim Grove'schen Elemente nahm die electromotorische Kraft meist ein wenig

ab (im Maximum nicht ganz 0,3 Proc. während eines Zeitraumes von etwa 10 Minuten), die des Bunsen'schen Elementes nahm dagegen bei 00 bis 5 ein wenig zu (während der gleichen Zeit im Maximum um nicht ganz 0,5 Proc.), während sie bei 6, 7 und 8 eine kleine Abnahme erfuhr.

Bei den folgenden Versuchen wurden zuerst die electromotorischen Kräfte der frisch gefüllten Elemente Bunsen und Grove (Säure 00) durch die Spiegelbussole verglichen, darauf ihre electromotorische Kraft nach der Methode von Ohm bestimmt und endlich noch einmal eine Vergleichung auf die erstere Art ausgeführt.

Tabelle 4. Ablenkung der Spiegelbussole:

Bunsen: 414,00 als Mittel aus 8 durchaus constanten Werthen.

Grove: 403,45 als Mittel aus fast übereinstimmenden Werthen.

Electromotorische Kraft, nach der Ohm'schen Methode.

	$W=20$ u. $W=10$	$W=20$ u. $W=7$	$W=20$ u. $W=5$	$W=10$ u. $W=7$	$W=10$ u. $W=5$	$W=7$ $W=5$	Mittel
Bunsen	22,928	22,838	22,793	22,548	22,543	22,536	22,698
Grove	19,901	19,822	19,780	19,566	19,543	19,508	19,687

Ablenkung der Spiegelbussole, Mittel aus einer Anzahl wenig differirender Werthe:

Bunsen: 410,0.

Grove: 400,68.

Zur Ergänzung der Tabelle 1 sei noch bemerkt, dass für die Säure 00 die Ablenkungen der Tangentenbussole bei $W=20$ waren:

Bunsen: 103,46 Sc. und nach $W=5$: 102,60.

Grove: 88,94 „ „ „ „ 89,37.

Endlich sind noch die electromotorischen Kräfte der beiden Elemente, gefüllt mit einer Salpetersäure von der Concentration $C=50$ mittelst der Ohm'schen Methode auch bei kleineren Stromintensitäten gemessen worden. Eine jede Stromstärke ist immer nur mit der nächst grössern und der nächst kleinern combinirt.

Tabelle 5.

$W=120$	90	70	50	35	25	17	12	8	5	3
Grove	20,617	20,479	20,378	20,090	20,083	19,810	19,805	19,454	19,590	19,090
Bunsen	21,040	21,115	20,814	20,848	20,850	20,715	20,780	20,600	20,646	20,160
Differenz	0,423	0,636	0,436	0,758	0,767	0,905	0,975	1,146	1,056	1,070

Aus den Tabellen 3, 4 und 5 folgt:

Die electromotorische Kraft der Grove'schen Kette ist, sobald dieselbe von einem sehr schwachen Strome durchflossen wird, in deutlicher Weise abhängig von der Concentration der Salpetersäure, sie nimmt mit dieser continuirlich ab, und zwar angenähert proportional.

Die des Bunsen'schen Elementes ist unter derselben Voraussetzung bei den höheren Concentrationen der des Grove'schen Elementes merklich gleich, von $C=55$ an aber grösser, indem sie von da an constant bleibt, während beim Grove'schen Elemente die Abnahme fort dauert. Dass die electromotorische Kraft des Bunsen'schen Elementes bei wenig concentrirter Salpetersäure von der Concentration unabhängig ist, konnte schon aus Tabelle 2 mit einiger Wahrscheinlichkeit geschlossen werden.

Das Verhältniss $\frac{EK_B}{EK_G}$ ist nach Tabelle 4 = 1,0245, wenn die Messung nach der Fechner'schen, = 1,153, wenn sie nach der Ohm'schen Methode ausgeführt wird.

Eine ähnliche Verschiedenheit folgt aus Versuchen von Buff.¹⁾ Die electromotorische Kraft des Grove'schen Elementes ist also in viel grösserem Maasse, als die des Bunsen'schen, von der Stromstärke abhängig, was schon aus Tabelle 2 geschlossen wurde (s. auch Tabelle 5).

II. Die electromotorische Kraft des Grove'schen (oder Bunsen'schen) Elementes in ihrer Abhängigkeit von der Concentration der Schwefelsäure.

Die in diesem Abschnitte mitzutheilenden Resultate sind sämmtlich (das Gleiche gilt von denen des III. und IV. Abschnittes) mit Hülfe des Wiedemann'schen Gal-

1) Wied. Galv. (2) I. p. 378 (Nr. 6 u. 7) p. 380 unter I.

vanometers gewonnen. Der eingeschaltete Rheostatenwiderstand betrug 4900 S.-E. Die angegebenen doppelten Ablenkungen des Galvanometerspiegels entsprechen also direct den electromotorischen Kräften.

Zu den Versuchen diente ein dem früher beschriebenen gleiches Grove'sches Element mit einem geraden Platinblech. Das Zn war theils amalgamirt, theils nicht. An Stelle des Zn trat in einigen Versuchen amalgamirtes und verzinnertes Eisen. Die Salpetersäure am Platin hatte das spec. Gew. 1,33.

Alle Beobachtungen geschahen in der Weise, dass z. B. drei verschiedene Concentrationsgrade der Schwefelsäure 1, 2 und 3 in der Reihenfolge 1, 2, 1, 2, 3, 2, 3 geprüft wurden. So erhielt man den Unterschied zwischen den electromotorischen Kräften zweier Concentrationen je zweimal und war einigermassen unabhängig (was durch die Kleinheit der auftretenden Unterschiede gefordert wurde) von einer zumeist im Sinne einer Abnahme sich ausprechenden Veränderung der electromotorischen Kräfte. Es wurden ferner möglichst nur naheliegende Concentrationen unmittelbar hintereinander geprüft, um eine gegenseitige verändernde Einwirkung zweier Concentrationen auf einander durch den am Zink- und Thoncyylinder und im Glasgefäss zurückbleibenden Säurerest thunlichst zu verhüten. Dadurch blieben die einzelnen Concentrationen im Laufe der Versuche ziemlich constant.

Es wurde stets dafür gesorgt, dass bei Beginn einer Beobachtungsreihe der Thoncyylinder mit Schwefelsäure gut imbibirt war.

Die in den verschiedenen Tabellen angegebenen electromotorischen Kräfte sind meist nicht untereinander vergleichbar.

a) Versuche mit geringeren Concentrationen. Aus derselben 100procentigen reinen Schwefelsäure sind folgende Concentrationen bereitet:

I	II	III	IV	V	VI
29	22	16,5	10	5	3

Die angegebenen electromotorischen Kräfte sind die Mittel aus mehreren, meist 8 Einzelwerthen.

Tabelle 6. Zn amalgamirt, aber nicht unmittelbar vor den Versuchen. Die arabischen Zahlen bezeichnen die Reihenfolge der Beobachtungen:

VI	V	IV	III	II	I
1. 522,42	2. 819,28	5. 812,69	8. 810,08	11. 809,02	14. 806,24
3. 816,91	4. 817,84	7. 807,63	10. 807,72	13. 807,76	16. 806,24
17. 788,37	6. 804,87	9. 808,76	12. 806,12	15. 805,22	18. 803,20
					19. 814,50 ¹⁾
					20. 831,20 ²⁾

Es nahm demnach im Laufe der Beobachtungen 1—17 die electromotorische Kraft um 4,13 Proc. des Anfangswerthes ab und zwar, wie Beobachtungen 19 und 20 zeigen, theils als Folge einer Veränderung der Salpetersäure, theils einer solchen des Zinks. Dagegen ergab sich bei jedem einzelnen der Sätze 2—17 (bei 1 war die electromotorische Kraft durchaus constant) eine Zunahme. Dieselbe war im Mittel bei:

VI	V	IV	III	II	I
3,7	2,48	2,02	1,7	1,25	0,9

Die Unterschiede der electromotorischen Kräfte sind:

I—II	II—III	III—IV	IV—V	V—VI
+ 0,38	+ 2,18	+ 4,76	+ 3,31	+ 0,63.

Der Unterschied I—VI ist hiernach + 11,26, während er sich aus den Beobachtungen 16, 17 und 18 viel grösser, zu 16,35 ergibt.

Tabelle 7. Zn 15 Minuten vor Füllung des Elementes frisch amalgamirt.

I	II	III	IV	V	VI
1. 812,05	2. 809,12	5. 802,09	8. 796,26	11. 787,32	14. 781,62
3. 804,66	4. 804,10	7. 799,53	10. 793,41	13. 784,76	16. 779,30
17. 790,57	6. 802,11	9. 797,90	12. 790,74	15. 783,38	18. 777,71
					19. 786,32 ³⁾
					20. 804,89 ⁴⁾

1) Die Salpetersäure erneut.

2) Zink frisch amalgamirt.

3) Salpetersäure erneut.

4) Zn frisch amalgamirt.

Die Abnahme der electromotorischen Kraft von 1—17 beträgt hier 2,65 Proc. des Anfangswerthes, sie ist wieder die Folge zugleich einer Abnahme der Concentration der Salpetersäure und einer Veränderung der Zinkoberfläche. Innerhalb jedes einzelnen Satzes dagegen nahm die electromotorische Kraft wieder zu und zwar im Mittel bei:

I	II	III	IV	V	VI
+ 0,37	+ 0,72	+ 1,35	+ 1,32	+ 2,22	+ 3,1.

Zwischen den Einzelwerthen findet ein merklicher, auf irgend welche andere Zusammenhänge deutender Unterschied nicht statt.

Die Unterschiede der electromotorischen Kräfte sind:

I—II	II—III	III—IV	IV—V	V—VI
— 1,36	+ 1,15	+ 2,76	+ 4,72	+ 2,68

folgl. I—VI = + 9,95; direct aus den Beobachtungen 16, 17 und 18: I—VI = + 12,07.

Es wurden noch zwei grössere Concentrationsgrade hergestellt:

$$00 \text{ } C = 41, \quad 0 \text{ } C = 32,5.$$

Tabelle 8. Zn frisch amalgamirt.

II	I	0	00
1. 795,29	2. 794,18	5. 793,26	8. 782,66
3. 791,25	4. 791,45	7. 791,56	10. 777,67
	6. 789,87	9. 785,66	

Während die electromotorische Kraft innerhalb der ganzen Beobachtungsreihe abnahm, blieb sie innerhalb jedes einzelnen Satzes recht constant. Die Unterschiede der electromotorischen Kräfte sind:

00—0	0—I	I—II
— 5,72	+ 2,57	+ 1,23

b) Versuche mit grösseren Concentrationen. Nachdem eine mit weiter zunehmender Concentration der Schwefelsäure eintretende Abnahme der electromotorischen Kraft durch die Tabellen 6—8 nachgewiesen war, bereitete ich aus 100 procentiger Schwefelsäure folgende Concentrationsgrade:

$$C_1 = 75,0 \quad C_2 = 63,4 \quad C_3 = 49,4 \quad C_4 = 39,2 \quad C_5 = 29,5 \quad C_6 = 14,0.$$

Wegen des bei den grösseren Concentrationen stattfindenden chemischen Angriffes des Zn wurde die Zeitdauer der Beobachtung auf die Hälfte gekürzt.

Tabelle 9. Amalgamirtes Zn.

C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
1. 753,27	2. 760,59	5. 783,26	8. 788,16	11. 787,06	14. 784,34
3. 750,71	4. 762,10	7. 779,09	10. 785,39	13. 785,79	16. 784,84
	6. 764,12	9. 781,22	12. 784,70	15. 787,19	

Während jedes einzelnen Satzes findet fast durchweg eine kleine Zunahme statt. Dieselbe beträgt im Mittel bei:

C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6
1,65	0,7	0,6	0,45	0,28	1,3

Die Unterschiede der electromotorischen Kräfte sind:

$C_1 - C_2$	$C_2 - C_3$	$C_3 - C_4$	$C_4 - C_5$	$C_5 - C_6$
- 9,61	- 18,60	- 6,78	- 1,87	+ 2,37.

Tabelle 10. Ein Stück Eisenblech von der Grösse des Zn wurde durch mechanisches Einreiben von Quecksilber amalgamirt und statt des Zn in das Element eingesetzt.

Die electromotorische Kraft nahm sehr stark ab, und zwar im Laufe einer halben Stunde, während welcher mit den Concentrationen C_1 , C_5 und C_6 mehreremal gewechselt war, bei C_1 von 880—760. Dann hielt sie sich ziemlich constant. Am folgenden Tage wurde das Blech von neuem amalgamirt und gab mit C_6 den constanten Werth 807, darauf mit C_5 810, wieder mit C_6 788. Durch momentanes Bewegen des Bleches in der Luft fiel nun die electromotorische Kraft sehr rasch bis auf 737 und blieb von da an recht constant.

C_6	C_5	C_1	C_3	C_2	C_1
1. 737,0	2. 747,3	5. 750,1	8. 748,5	11. 740,0	14. 728,5
3. 737,1	4. 746,8	7. 749,6	10. 748,6	13. 738,9	16. 724,9
17. 733,5	6. 745,2	9. 747,1	12. 745,9	15. 735,2	

In den einzelnen Sätzen überwiegt eine geringe Abnahme der electromotorischen Kraft. Die Unterschiede sind:

$C_1 - C_2$	$C_2 - C_3$	$C_3 - C_4$	$C_4 - C_5$	$C_5 - C_6$
- 8,52	- 6,85	+ 0,80	+ 4,37	+ 10,10.

Am Ende der mitgetheilten Beobachtungsreihe wurde das amalgamirte Eisen mit amalgamirtem Zink verglichen, indem abwechselnd Eisen und Zink in das Element eingesetzt wurden. Bei einem Theile dieser Versuche hatte die Schwefelsäure eine Concentration $C = 3$, bei einem andern $C = 63$. Im Mittel ergab sich:

$$\begin{aligned} \text{Zn}_{\text{am.}} &= 1,479 \text{ bei 3procentiger Schwefelsäure.} \\ \text{Fe}_{\text{am.}} &= 1,481 \text{ bei 63procentiger Schwefelsäure.} \end{aligned}$$

Tabelle 11. Zn amalgamirt, jedoch nicht frisch.

C_6	C_5	C_4	C_3	C_2	C_1
1. 886,4	2. 893,0	5. 890,5	8. 877,5	11. 869,3	14. 858,8
3. 882,1	4. 889,4	7. 886,7	10. 875,2	13. 868,3	16. 869,9
	6. 887,4	9. 884,8	12. 875,9	15. 880,3	

Die electromotorische Kraft nimmt nur in den Sätzen 11, 13, 14 und 15 etwas ab, sonst nimmt sie zu. Bei 15 und 16 erscheint sie plötzlich aus unbekanntem Grunde um 12 resp. 11,6 grösser, als bei 13 und 14.

$C_1 - C_2$	$C_2 - C_3$	$C_3 - C_4$	$C_4 - C_5$	$C_5 - C_6$
- 16,1 ¹⁾	- 6,67	- 8,35	+ 1,65	+ 8,92

Eine neue Bestimmung der Concentrationsgrade ergab eine merkliche Veränderung nur bei C_6 , dessen Concentration jetzt zu 20 gefunden wurde..

Tabelle 12. Zn noch nicht gebraucht, nicht amalgamirt, vor den Versuchen mit Schwefelsäure und Bürste gereinigt.

C_6	C_5	C_4	C_3	C_2	C_1
1. 912,2	2. 919,3	5. 921,6	8. 916,1	11. 903,1	14. 873,4
3. 913,4	4. 920,0	7. 921,5	10. 915,4	13. 902,4	16. 866,8
17. 913,2	6. 919,9	9. 919,5	12. 914,0	15. 893,9	

Bei dem 1. Satze (C_6) nahm die electromotorische Kraft stark zu; 912,2 ist darum kein Mittelwerth, sondern der

1) Nimmt man zwischen 14 und 15 den Eintritt einer Störung an und combinirt getrennt: 13 u. 14 — 15 u. 16, so kommt $C_1 - C_2 = -10,2$.

Endwerth. Bei 2—13, auch bei 17 war die electromotorische Kraft sehr constant, nahm dagegen bei 14 und 16 bedeutend ab, bei 14 viel mehr als bei 16.

Offenbar ist nun die starke Abnahme bei 14 auch auf 15 von Einfluss gewesen, denn während für C_2 aus 11 und 13 gut übereinstimmende Werthe folgen, liefert 15 einen viel kleinern Werth.

$$\begin{array}{ccccc} C_1 - C_2 & C_2 - C_3 & C_3 - C_4 & C_4 - C_5 & C_5 - C_6 \\ - 24,27 & - 11,42 & - 4,07 & + 1,65 & + 6,37 \end{array}$$

Tabelle 13. Statt des Zn ein Cylinder von verzinnem Eisenblech (käuflchem Weissblech).

Die electromotorische Kraft war eine Zeit lang (mit C_6 und C_5) recht constant, sank dann aber, während der Cylinder sich schwärzte, in etwa 3' um 11,3 Proc. und wurde darauf in kurzer Zeit wieder sehr constant. Auf den letzten Zustand beziehen sich die folgenden electromotorischen Kräfte.

C_6	C_5	C_4	C_3	C_2	C_1
1. 744,8	2. 755,6	5. 768,1	8. 770,4	11. 763,7	14. 755,1
3. 745,2	4. 755,5	7. 769,8	10. 769,2	13. 763,5	—
—	6. 755,1	9. 766,7	12. 769,4	—	—
$C_1 - C_2$	$C_2 - C_3$	$C_3 - C_4$	$C_4 - C_5$	$C_5 - C_6$	
- 8,4	- 5,7	+ 2,62	+ 13,32	+ 10,47	

Diese Unterschiede sind bis auf $C_4 - C_5$, welches beim amalgamirten Eisen zu + 4,37 gefunden wurde, den bei letzterem erhaltenen sehr nahe gleich.

Folgerungen aus den Tab. 6—13. Die electromotorische Kraft des Grove'schen Elementes nimmt mit wachsender Concentration der Schwefelsäure zuerst zu bis zu einem Maximum, welches zwischen $C = 25$ bis $C = 35$ liegt. Mit weiter wachsender Concentration nimmt sie ab und zwar in stärkerem Verhältnisse, als sie vorher zugenommen hatte. Innerhalb desjenigen Gebietes, in welchem sich die in der Praxis gebräuchlichen Concentrationsgrade bewegen, sind die Aenderungen der electromotorischen Kraft sehr

klein und betragen höchstens 2% des hier geltenden mittlern Werthes.

Das Maximum tritt sowohl bei amalgamirtem als bei nicht amalgamirtem Zink auf, ebenso bei Eisen. Beim Gebrauche von Eisen statt Zink rückt es jedoch nach höheren Concentrationen hinauf.

Setzt man voraus, die electricische Differenz zwischen den Flüssigkeiten des Elementes sei eine sehr kleine, gegen die zwischen den Metallen und den Flüssigkeiten stattfindende, zu vernachlässigende Grösse, so kann das Maximum der electromotorischen Kraft entweder primär durch eine mit geändertem Gehalte an Hydrat eintretende Aenderung des electromotorischen Verhaltens der Schwefelsäure gegen Zink oder Eisen hervorgerufen sein, oder aber es kann die Ursache desselben in chemischen Processen liegen, welche die Oberfläche des Metalls veränderten.

Nun wird zwar amalgamirtes Zink von verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen, wohl aber von concentrirter, welche bald einen Schlamm von Zinkvitriol um das Zink bildet. In der mit zunehmender Concentration der Schwefelsäure zunehmenden Bildung von Zinkvitriol und der abnehmenden Löslichkeit desselben kann also der Grund der Abnahme der electromotorischen Kraft gesucht werden.

Eine fortwährende Erneuerung der Schwefelsäure rings um das Zink, hervorgebracht durch anhaltendes Umfahen und Abwischen des Zinks mit einer Feder, änderte zwar die electromotorische Kraft nicht im geringsten, auch liess die Beobachtung, welche sofort mit Einsetzung des Zinks in das im übrigen bereitstehende und mit dem Galvanometer verbundene Element begann, eine anfängliche Abnahme der electromotorischen Kraft nicht erkennen, doch wird man solche Versuche nicht für beweiskräftig halten können, da auch die geringste, mit anderen Mitteln kaum nachweisbare Veränderung der

Metalloberfläche zur Hervorbringung einer electrischen Differenz genügt.

Die Versuche mit dem nicht amalgamirten Zink entscheiden die gestellte Alternative nicht. Denn während die Abhängigkeit der electromotorischen Kraft von der Concentration, namentlich auch die Lage des Maximums trotz der viel intensivern Vitriolbildung fast genau die gleiche ist, wie wenn das Zink amalgamirt war (die Versuche Tab. 11 und 12 sind hintereinander an zwei folgenden Tagen angestellt), so ist dagegen die bei C_1 (Tab. 12) beobachtete starke Abnahme der electromotorischen Kraft wohl geeignet, die Ansicht von einer vorwaltenden Wirkung secundärer Ursachen zu unterstützen.

Die erstere Ansicht dagegen findet ihre hauptsächlichste Stütze in den Versuchen, bei welchen an Stelle des Zinks ein Eisenblech eingesetzt war (Tab. 10 und 13) Denn hier trat das Maximum ebenfalls ein, trotzdem eine Veränderung der Metallfläche nicht stattfand oder wenigstens nicht zu bemerken war.

Zu einem sichern Entscheide bin ich also vorläufig auf Grund der bis jetzt vorliegenden Versuche nicht gelangt.

Noch sei bemerkt, dass das Maximum bei ungefähr der gleichen Concentration eintritt, wie das Maximum der Leitungsfähigkeit der Schwefelsäure, der Verlauf der Leitungsfähigkeit sich aber vor allem dadurch von dem der electromotorischen Kraft unterscheidet, dass die Abhängigkeit von der Concentration dort grösser (namentlich bei kleineren Concentrationsgraden), hier kleiner ist.

III. Ursachen der zeitlichen Veränderlichkeit der electromotorischen Kraft des Grove'schen (Bunsen'schen) Elementes. Verhalten des amalgamirten Zinks im Vergleiche zum nicht amalgamirten.

Es war mehrfach beobachtet und ist auch an einigen Stellen besonders hervorgehoben worden, dass innerhalb jedes einzelnen Satzes von Beobachtungen die electromotorische Kraft constant blieb oder zunahm, dagegen von

einem Satz zum andern, d. h. nachdem inzwischen ein Satz mit einer andern Concentration gemacht war, sich im Sinne einer Abnahme veränderte. Dieses Verhalten zeigte sich indess nur bei amalgamirtem Zink (und Eisen) und auch nur dann besonders ausgeprägt, wenn dasselbe frisch amalgamirt war. Nicht amalgamirt Zink gab, wenn man von der Concentration C_1 absieht, eine durchaus constante electromotorische Kraft.

Der Schluss war nicht schwer, dass die Ursache für die Abnahme der electromotorischen Kraft des amalgamirten Zinks in der beim Wechseln der Säure eintretenden Berührung desselben mit der Luft liegen müsse, wie das die folgenden Beobachtungen evident zeigen.

Tabelle 14. Schwefelsäure IV. Zn ganz frisch amalgamirt. Nach dem Amalgamiren wurde es augenblicklich in das im übrigen schon länger gefüllte Element eingesetzt und die Beobachtung sofort begonnen.

12 ^h 11'.	Abl. nahm bis 12 ^h 29' regelmässig ab, von 800,15 bis 795,8 und fiel, nachdem sich das Zn nur 0,5' in der Luft befunden hatte, auf 792,25—792,6, zwischen welchen Grenzen sie 5' lang schwankte.
12 ^h 35'.	Zn 0,5' in Luft. Abl. 788,9—789,1
12 ^h 40,5'.	„ „ „ „ „ 785,3—785,65
12 ^h 45'.	„ „ „ „ „ 782,75—783,65
12 ^h 51,5'.	„ „ „ „ „ 781,6—782,15
12 ^h 59'.	Salpetersäure erneut,, 782,0—782,6
1 ^h 3'.	Zn frisch amalgamirt,, 793,1—791,3
1 ^h 9'.	Zn 0,5' in Luft „ 785,45—785,1
1 ^h 15'.	„ „ „ „ „ 780,45—779,9

Tabelle 15.

Zn nicht amalgamirt.¹⁾

Schwefelsäure C_1 .	1. Abl. 878,7. Nach 5' : Abl. 870,9.
„ C_6 .	Abl. constant 913,2.

1) Das nicht amalgamirte Zn wird immer mit Schwefelsäure und Bürste gereinigt. Andere Reinigungsverfahren habe ich nicht versucht.

Das Zn wird amalgamirt.

Schwefelsäure C_6 . Abl. constant 913,0.

„ C_1 . „ „ 879,0.

Ein anderes Zn. Schwefelsäure C_1 .

Nicht amalgamirt.

Amalgamirt.

1. Abl. 868,6. 4. Abl. 865,0. 1. Abl. 869,0. 3. Abl. 870,5.

Ein anderes Zn. Schwefelsäure C_1 .

Nicht amalgamirt.

Amalgamirt.

1. Abl. 878,9. 4. Abl. 875,8. 1. Abl. 870,0. 4. Abl. 871,8.

Tabelle 16. Schwefelsäure C_{VI} .

Zn nicht amalgamirt.

Abl. wächst von ca. 852 bis zu einem constanten Werthe 879,0.

Amalgamirt.

Abl. nimmt ab, in 7' von 878,4—877,1.

Ein anderes Zn.

Nicht amalgamirt.

Abl. nimmt zu, in 15' von ca. 860 bis zu dem constanten Werthe 879,0.

Amalgamirt.

Abl. nimmt ab, in 5' von 880,3—877,5. — Zn 0,5' in Luft: Abl. nimmt zu, in 3' von 869,6—870,6. — Von neuem amalgamirt: Abl. nimmt ab, in 3' von 875,9—875,1. — Zn in Luft: Abl. nimmt zu, in 5' von 860,0—867,5. — Zn frisch amalgamirt und sehr schnell wieder in das Element gebracht: Abl. nimmt ab, in 4' von 882,6—881,5. — Zn einen Moment in Luft: Abl. nimmt zu, in 5' von 867,5—873,9.

Tabelle 17. Ein einige Tage vorher gebrauchter amalgamirter, aber nicht gereinigter und nicht von neuem amalgamirter Zn-Cylinder. Schwefelsäure C_6 . Abl. nimmt zu, in 8' von 850,0—867,8. Zn einen Augenblick in Luft: Abl. nimmt zu, in 5' von 865,1—870,1.

Tabelle 18. Zn nicht amalgamirt. Schwefelsäure C_6 . Abl. wächst, in 10' von 867,8—873,7.

Zn einen Augenblick in Luft: Abl. constant 872,1.

Zn „ „ „ „ „ „ 872,0.

Das Zn amalgamirt. Abl. nimmt ab, in 5' von 877,1—876,4. Zn 0,5' in Luft: Abl. nimmt zu, in 3' von 873,9—874,2. Zn 0,5' in Luft: Abl. nimmt zu, in 4' von 872,6—873,7.

Ein anderes Zn, nicht amalgamirt.

Abl. nimmt bis zu dem constanten Werthe 869,7 zu.

Zn einen Augenblick in Luft: Abl. constant 869,3.

” ” ” ” ” ” ” ” 868,4.

Aus den Tabellen 14—18 geht hervor, dass in der That ein Aussetzen des amalgamirten Zinks an die Luft die electromotorische Kraft des Elementes erheblich im Sinne einer Abnahme ändert, das Zn also weniger positiv macht, während das Verhalten des nicht amalgamirten Zinks dadurch kaum berührt wird.

Wird ein frisch amalgamirtes Zink in das Element eingesetzt, so nimmt die electromotorische Kraft regelmässig, wenn auch langsam ab, durch momentanes Herausheben des Zn aus der Säure wird die Abnahme beschleunigt. Man kann sehr verschiedene Werthe der electromotorischen Kraft beobachten, wenn man nach dem Amalgamiren verschieden lange Zeit verstreichen lässt, ehe man das Zn in das Element einsetzt.

Da das Aussetzen an die Luft eine merkbare Veränderung der electromotorischen Kraft nur dann hervorbrachte, wenn das Zn amalgamirt war, so muss es das Quecksilber sein, welches den Grund für die Aenderung der Metallfläche abgibt.¹⁾

Welche Quecksilberverbindung sich hier bildet, will ich nicht entscheiden. Gewiss ist, dass sie sich in verdünnter Schwefelsäure theilweise löst (da der Abnahme der electromotorischen Kraft immer eine kleine Zunahme folgte), und dass ihre Löslichkeit mit zunehmender Concentration derselben anfangs abnimmt, später aber einen

1) Auch Hankel (Electr. Untersuchungen, 5. Abh. der k. sächs. Ges. d. Wiss. Math.-phys. Classe. VI. p. 31 u. 47. Pogg. Ann. CXV. p. 57) findet das amalgamirte Zink viel unbeständiger als das nicht amalgamirte.

constanten Werth behält. (Tab. 6, 7 und 9). Die grosse Empfindlichkeit des amalgamirten Zinks gegen eine Berührung mit Luft scheint nach Tab. 10 das amalgamirte Eisen in noch höherem Grade zu besitzen.

Auch das nicht amalgamirte Zink gab keine von Anfang an constante electromotorische Kraft, selbst wenn es vorher gehörig gereinigt wurde. Die electromotorische Kraft nahm anfangs zu. Die Zunahme trat aber nicht auf, wenn das Zn längere Zeit in Schwefelsäure gestanden hatte, sie ist also ganz unabhängig vom Strome, ebenso wie die Abnahme der electromotorischen Kraft beim amalgamirten Zink.

Die Tabellen 14 bis 18 zeigen ferner, dass es vollkommen ungerechtfertigt sein würde, in der Spannungsreihe dem nicht amalgamirten Zink seinen Platz hinter dem amalgamirten anzuweisen.¹⁾ Das amalgamirte entwickelte keine grössere electromotorische Kraft als vorher im nicht amalgamirten Zustande, beim Gebrauche von Schwefelsäure geringerer Concentration kam sogar bald das amalgamirte in die Minderheit, besonders wenn ein Aussetzen der Cylinder an die Luft stattfand. In concentrirterer Säure dagegen zeigten beide anfangs zwar ebenfalls gleiche electromotorische Kraft, dann aber nahm die des nicht amalgamirten stärker ab, sodass am Ende die des amalgamirten überwog.

Das amalgamirte Zn hat also in verdünnter Schwefelsäure vor dem nicht amalgamirten weder den Vortheil einer grössern, noch den einer constanteren electromotorischen Kraft, es steht sogar, was die Constanz betrifft, letzterem (Tab. 12) erheblich nach. Ein Vorzug liegt allein in dem geringern Zinkverbrauche.²⁾

1) Hankel (l. c.) schliesst ebenfalls, das amalgamirte Zink könne in Bezug auf seine Stellung in der Spannungsreihe nicht weit vom gewöhnlichen absteheu.

2) S. eine ähnliche Bemerkung von Poggendorff, Pogg. Ann. L. p. 262. 1840.

IV. Die electromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes in ihrer Abhängigkeit von der Concentration der Zinkvitriol- und der Kupfervitriollösung.

Aus früheren Messungen von Svanberg¹⁾ geht hervor, dass mit Verdünnung der Zinkvitriollösung im Daniell'schen Elemente dessen electromotorische Kraft zu-, dagegen mit Verdünnung der Kupfervitriollösung abnimmt. Die Beobachtungen beziehen sich zwar auf eine ganze Reihe verschieden concentrirter Lösungen von Zinkvitriol, aber das Gesetz der Aenderung der electromotorischen Kraft ergibt sich aus ihnen darum nicht, weil die Concentrationsgrade nicht gemessen worden sind. Der Kupfervitriol endlich ist nur in zwei Lösungen, einer sehr verdünnten und einer concentrirten untersucht worden. Diese Lücken auszufüllen, sollen die folgenden Versuche dienen.

Das Daniell'sche Element war nach Art des Grove'schen angeordnet.

Tabelle 19. Zn amalgamirt. Kupfervitriollösung nicht ganz concentrirt. Zinkvitriollösung in den Concentrationen: $C_1 = 30$ $C_2 = 25$ $C_3 = 19,5$ $C_4 = 15$ $C_5 = 12,5$ $C_6 = 8$ $C_7 = 4$

C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	C_6	C_7
8. 839,81	5. 843,71	2. 849,23	1. 854,12 ²⁾	12. 855,32	11. 856,00	20. 865,37
10. 840,56	7. 844,27	4. 848,66	3. 851,66	14. 855,65	13. 858,05	22. 865,40
—	9. 844,12	6. 847,59	17. 856,22	16. 857,58	15. 859,44	—
—	—	—	19. 856,29	18. 857,66	21. 860,51	—

In den einzelnen Sätzen nahm die electromotorische Kraft fast ausnahmslos ganz wenig ab. Während der ganzen Beobachtungsreihe zeigte sich zuerst eine Abnahme, später eine Zunahme.

Die Unterschiede der electromotorischen Kräfte sind:

$C_7 - C_6$	$C_6 - C_5$	$C_5 - C_4$	$C_4 - C_3$	$C_3 - C_2$	$C_2 - C_1$
4,87	2,55	1,40	3,19	4,00	4,16

1) Pogg. Ann. LXXIII. p. 290—298. 1848.

2) Bei Beginn der Beobachtungen nahm die electromotorische Kraft von 859—854 ab.

Die nach diesen Beobachtungen gezeichnete Curve verläuft von C_1 bis C_6 fast genau geradlinig mit sehr schwacher Concavität gegen die Axe der Abscissen (Concentrationsgrade), bei C_6 wendet sie sich stärker nach oben.

Um den weitem Verlauf der Curve genauer festzustellen, wurden noch folgende Concentrationen bereitet:

$$C_a = 11,2 \quad C_\gamma = 7,7 \quad C_\beta = 5,0 \quad C_\delta = 2,7.$$

Tabelle 20. Zn amalgamirt. Kupfervitriollösung nicht ganz concentrirt.

C_δ	C_γ	C_β	C_a
1. 867,80	2. 862,35	5. 856,95	8. 854,14
3. 866,38	4. 861,17	7. 857,26	10. 854,44
11. 864,65	6. 860,18	9. 857,45	—

Es macht sich demnach anfangs eine kleine Abnahme, gegen Ende der Beobachtungsreihe eine kleine Zunahme bemerkbar; innerhalb jedes einzelnen Satzes ist die electromotorische Kraft constant.

$$\begin{array}{ccc} C_\delta - C_\gamma & C_\gamma - C_\beta & C_\beta - C_a \\ 4,68 & 3,40 & 3,18 \end{array}$$

folglich $C_\delta - C_a = 11,26$ und direct aus (10) und (11) = 10,2.

Diese Beobachtungen führen demnach ebenfalls auf eine raschere Aenderung der electromotorischen Kraft bei kleineren Concentrationen.

Tabelle 21. Kupfervitriollösung wurde in folgenden Concentrationsgraden untersucht.

$$C_1 = 19,5 \quad C_2 = 15,4 \quad C_3 = 11,0 \quad C_4 = 7,5 \quad C_5 = 4,5$$

Zn amalgamirt. Zinkvitriollösung: $C = 19,5$.

C_5	C_4	C_3	C_2	C_1
1. 851,86 ¹⁾	2. 854,57	5. 855,96	8. 857,77	11. 858,57
3. 851,83	4. 854,63	7. 855,44	10. 857,41	13. 858,39
—	6. 853,71	9. 855,28	12. 857,32	—

Die electromotorische Kraft nahm in jedem Satze ein wenig ab, blieb aber doch im ganzen sehr constant.

1) Die electromotorische Kraft nahm zuerst von 857 bis 852 ab.

$C_1 - C_2$	$C_2 - C_3$	$C_3 - C_4$	$C_4 - C_5$
1,18	2,36	1,89	2,75

Die electromotorische Kraft wächst demnach mit zunehmender Concentration der Kupfervitriollösung, und zwar, wie die graphische Darstellung zeigt, in etwas geringerem Verhältnisse.

Aus den vorstehenden Messungen folgt das Verhältniss der electromotorischen Kraft des Daniell'schen Elementes, wenn die Zinkvitriollösung dreiprocentig, zu der electromotorischen Kraft, wenn die Lösung dreissigprocentig ist, zu 1,03.

Svanberg findet für das Verhältniss der electromotorischen Kraft bei sehr verdünnter und ziemlich concentrirter Lösung den Werth 1,035. Aendert sich die Concentration der Kupfervitriollösung von 19,5 bis 4,5, so sinkt die electromotorische Kraft im Verhältnisse 1,0096.

Svanberg gibt die electromotorische Kraft zu 15,74 an, wenn die Lösung concentrirt, zu 15,58 dagegen, wenn sie sehr verdünnt ist. Das Verhältniss beider ist also 1,0103.

Svanberg statuirt nach seinen Versuchen einen Unterschied in dem Verhalten des amalgamirten und des nicht amalgamirten Zn gegen verdünnte Schwefelsäure, während er in einer neutralen Zinkvitriollösung beide für gleich positiv hält. Es soll die Positivität des amalgamirten Zinks mit wachsendem Gehalte an Schwefelsäurehydrat zu-, die des nicht amalgamirten aber abnehmen. Das erstere stimmt mit den in IIa. mitgetheilten Beobachtungen überein, das letztere steht mit ihnen in Widerspruch.

Indessen lässt sich gegen den Versuch, aus welchem Svanberg das letztere folgert, sehr viel einwenden. Ich behalte mir eine genauere Besprechung des Verhaltens von amalgamirtem und nicht amalgamirtem Zink zum Zinkvitriol und zur Schwefelsäure für eine spätere Gelegenheit vor.

Ganz kürzlich sind zwei Arbeiten erschienen, in denen ebenfalls der Einfluss der Concentration des Zinkvitriols,

des Kupfervitriols und der Schwefelsäure auf ihr electromotorisches Verhalten bestimmt ist.

Hr. F. Streintz¹⁾ findet (mit Hülfe des Electrometers) das Verhältniss der electromotorischen Kraft des Daniell'schen Elementes mit etwa neunzehn- und vierprocentiger Kupfervitriollösung zu 1,013, also wenig grösser als nach meinen Versuchen.

Für Zinkvitriol liefern seine Beobachtungen keine continuirliche Zunahme der electromotorischen Kraft mit abnehmender Concentration, sondern ein Maximum bei etwa achtprocentiger Lösung, was weder durch Svanberg's noch durch die obigen Beobachtungen bestätigt wird.

Hr. Baumgartner²⁾ ist der Ansicht, dass mit Vergrösserung der Concentration am Zn-Pole des Daniell'schen Elementes deshalb die electromotorische Kraft wachsen müsse, weil die auf die Auflösung des gebildeten schwefelsauren Zinkoxyds in der Flüssigkeit aufzuwendende Wärmemenge desto kleiner sei, je geringer die Menge des Lösungsmittels, also des Wassers ist. Entgegengesetzt soll die electromotorische Kraft abnehmen, wenn die Concentration am Cu-Pole zunimmt.

Diese vorgefasste Meinung bestätigen auch diejenigen seiner Versuche, bei welchen das amalgamirte Zink von Schwefelsäure zwischen 0 und 100 Proc. umgeben war, ebenso auch die, bei welchen die Schwefelsäure durch Chlorkalium, Salmiak oder Kochsalz ersetzt war. Dabei stand das Kupfer immer in concentrirter Kupfervitriollösung. Bei salpetersaurer Ammon- und salpetersaurer Natronlösung fand Hr. Baumgartner keine continuirliche Zunahme der electromotorischen Kraft mit wachsendem Salzgehalte, sondern es traten Maxima und Minima auf.

Bei Verdünnung der Kupfervitriollösung ergab sich

1) Carl Rep. XV. No. 1. 1879.

2) Ibid. No. 2. 1879.

endlich nicht die gesuchte Zunahme, sondern es blieb die electromotorische Kraft constant, bei salpetersaurem Kupferoxyd nahm sie sogar ab (was durch das Auftreten von Polarisation erklärt wird), und nur bei schwefelsaurem Kupferoxydammoniak nahm sie zu.

Es widerspricht also Baumgartner's Ansicht vom Einflusse der Concentration auf die electromotorische Kraft sowohl dem durch andere Untersuchungen festgestellten Verhalten des Zink- und des Kupfervitriols, als auch dem der Schwefelsäure in grösseren Concentrationen. Der Gegensatz aber, in welchem seine Beobachtungen mit denen anderer (und mit seiner eigenen Ansicht) stehen, erklärt sich gewiss vollkommen durch die von ihm benutzte Methode, bei welcher zwei sehr verschiedene Stromintensitäten, nämlich die Summe und die Differenz der Ströme zweier Elemente (des zu untersuchenden und des Einheits-elementes) zur Bestimmung der electromotorischen Kraft combinirt wurden.

VIII. *Ueber die Dichtigkeitsänderung des Stahls durch Härten und Anlassen; von Carl Fromme.*

Hr. Barus¹⁾ hat Versuche über die thermoelectrische Stellung und das electrische Leistungsvermögen gehärteten Stahls mitgetheilt. Eine Vergleichung der „thermoelectrischen Härten“ der bei verschiedenen Hitzgraden gehärteten Stahldrähte mit den Messungen des specifischen Gewichts, welche ich an gehärteten und angelassenen Stahlstäben gemacht und veröffentlicht²⁾ habe, liess eine gute Uebereinstimmung der beiderseitigen Zahlen erkennen. Da dort nur ein ganz kurzer Ueberblick der gewonnenen Resultate, soweit sie zur Begründung einer über magnetische

1) Wied. Ann. VII. p. 383—414. 1879.

2) Nachr. d. k. Ges. d. Wiss. zu Göttingen. 1876 Nr. 7, p. 165.