

V. *Verhältniss der Stromarbeit zur chemischen  
Energie bei galvanischen Elementen;  
von Eduard Lévay.*

(Vorgetragen in der naturwissenschaftlichen Section des Siebenbürgischen  
Museumvereins.)

I. Der Zweck meiner Untersuchungen war, bei einigen galvanischen Elementen durch genaue Bestimmung der chemischen Wärme und des Wärmeäquivalents der Stromarbeit den Unterschied zwischen beiden quantitativ festzustellen. Mit Rücksicht auf die Wichtigkeit der vorliegenden Frage und des Umstandes, dass ich die Stromarbeit auf eine andere Art, als Jahn es that, bestimmte, erachte ich es als lohnend, den Gang meiner Untersuchungen, deren Resultate und die Uebereinstimmung derselben mit den Jahn'schen zu veröffentlichen. Hierbei kann ich nicht unterlassen, dem Hrn. Prof. Dr. Anton Abt, in dessen physikalischem Laboratorium ich diese Untersuchungen ausführte, für seine Rathschläge und freundliche Unterstützung meinen Dank auszudrücken.

Der Unterschied zwischen meiner und Jahn's Methode besteht darin, dass ich sowohl die im Elemente, als die im Schliessungsbogen auftretende Wärme im Calorimeter selbst bestimmte, letztere mittelst eines Silbervoltameters, welches sammt dem Elemente in dem Calorimeter sich befand, während Jahn die, ausserhalb des Calorimeters befindlichen, im Schliessungsbogen auftretende Wärme auf galvanometrischem Wege nach Joule's Gesetz bestimmte. Letzteres Verfahren ist mehr Fehlerquellen ausgesetzt, als die einfache Gewichtsbestimmung bei dem Silbervoltameter.

1. Die Bestimmung der chemischen Wärme aus dem am positiven Pole des Elementes ausgeschiedenen Metalle geschah in folgender Weise. Es sei  $m$  die Quantität des am positiven Pole in  $t$  Minuten ausgeschiedenen Metalles,  $Q$  die im Calorimeter auftretende Wärme und  $\sigma$  das chemische Aequivalent dieses Metalles, so ist  $m/t$  die in der Minute ausgeschiedene Menge und  $Q/t$  die entsprechende Wärme. Die

dem  $\sigma$  entsprechende chemische Wärme  $W$  ergibt sich aus der Proportion:

$$\sigma : W = \frac{m}{t} : \frac{Q}{t},$$

nämlich:

$$W = \frac{\sigma Q}{m}.$$

In dieser Formel ist  $\sigma$  bekannt,  $Q$  wird direct am Calorimeter beobachtet und  $m$  nach Beendigung des Versuches mittelst der Wage bestimmt.

Zur Controlle kann man nach beendigtem Versuche die Gewichtsänderung der zum Element gehörigen Metalle bestimmen, diese mit den bekannten Verbrennungswärmen multipliciren und die auf 1 Atom des ausgeschiedenen Metalles entfallende chemische Wärme berechnen.

2. Die Stromarbeit wurde mittelst eines Silbervoltameters aus der in derselben Zeit  $t$  ausgeschiedenen Menge des Silbers berechnet. Als Grundlage dieser Bestimmung diente die durch den Strom von 1 Amp. in der Minute ausgeschiedene Silbermenge, nach Kohlrausch's Bestimmung 67,09 mg, und das entsprechende Wärmeäquivalent von 1125,77 Calorien. Daraus ergibt sich, wenn der Strom der von mir untersuchten Elemente in  $t$  Minuten  $e$  Gramm Silber ausscheidet, die entsprechende Stromarbeit  $L$  auf 2 Atom Silber in Calorien ausgedrückt:

$$L = 2 \cdot \frac{1125,77}{67,09} \cdot \frac{e}{t},$$

oder, wenn  $2 \cdot (1125,77/67,09) = a$  gesetzt wird:

$$L = a \cdot \frac{e}{t}.$$

Die Secundärwärme  $S$  ist dann:

$$\pm S = W - L.$$

II. Um genaue Resultate zu erhalten, bedurfte ich eines zweckmässigen Calorimeters, eines kleinen Silbervoltameters, möglichst chemisch reiner Substanzen und galvanischer Elemente mit einer solchen Einrichtung, dass sie im Calorimeter selbst leicht geschlossen oder geöffnet werden konnten.

Als Calorimeter benützte ich ein Bunsen'sches Eis-calorimeter mit Capillarrohr, welches zur Vermeidung der

Correctionen auf Anrathen des Assistenten Dr. Peter Pfeiffer mit einem Quecksilbermanometer (Fig. 1) verbunden war. Da nämlich im äusseren Gefässe des Calorimeters das Wasser nur unter dem Druck der Atmosphäre steht, zu welchem im Calorimeter noch der Druck der Quecksilbersäule  $aa'$  sich gesellt, so muss die Schmelztemperatur im Calorimeter geringer sein, als im äusseren Gefässe. Aus dieser Ursache erhielten Than, sowie auch Schuller und Wartha bei ihren Calorimetern ein ständiges Schmelzen.

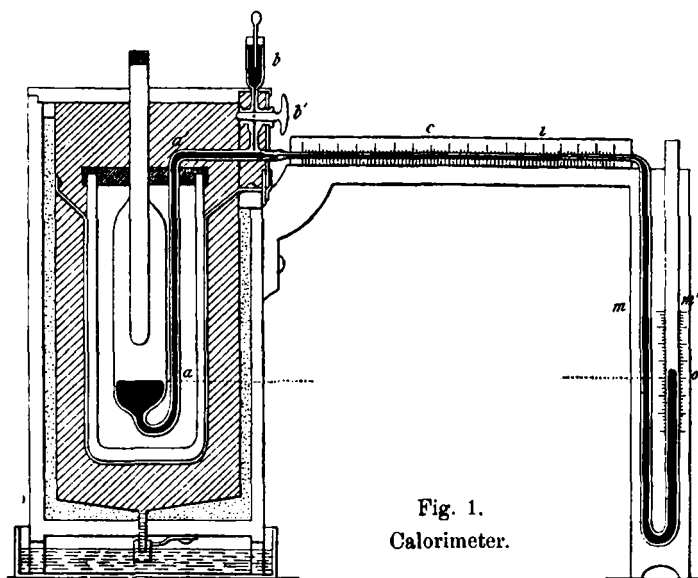


Fig. 1.  
Calorimeter.

Zur Compensirung des Druckes der Quecksilbersäule  $aa'$  wurde am Ende des Capillarrohrs das Quecksilbermanometer  $mm'$  in der Weise angebracht, dass das Quecksilber in  $aa'$  und im Capillarrohr  $c$  von dem im Manometer  $mm'$  befindlichen Quecksilber durch einen Schwefelsäuretropfen  $i$  getrennt war, der zugleich als Index bei der Ablesung des Quecksilberstandes im Capillarrohr diente. Dadurch wurde ein gekrümmter Heber hergestellt, dessen einer Arm  $aa'$ , dessen anderer  $m$  ist, mittelst dessen der Quecksilberdruck von  $aa'$  durch den im Manometerarm  $m$  ausgeglichen werden konnte; auch konnte ich nach Bedürfniss durch Aenderung des

Quecksilberniveau aus einen positiven oder negativen Druck auf das Eis im Calorimeter bewerkstelligen.

Durch diese Einrichtung war es möglich, bei vollständiger Compensation der Quecksilbersäule  $aa'$  einen unveränderlichen Stand des Index  $i$  zu erreichen, bei welchem weder ein Gefrieren, noch ein Schmelzen im Calorimeter stattfand. Wenn dieser Fall eintritt, sollte das Quecksilberniveau in  $m'$  mit jenem im Calorimeter gleich hoch stehen. Dies war aber nicht der Fall, da nach meinen Beobachtungen zur Bewegung des Quecksilbers im Capillarrohr ein Quecksilberdruck von 2 bis 3 mm erforderlich war.

Auf die Reinheit des Wassers im Calorimeter und im äusseren Gefässe musste die grösste Sorgfalt verwendet werden, da die geringste Menge fremder Substanzen einen bedeutenden Unterschied im Schmelzpunkte verursachte.

Die Gleichheit der Niveauhöhen im Calorimeter und in  $m'$  bei unveränderlichem Stande des Index, in welchem Falle die Schmelzpunkte im Calorimeter und im äusseren Gefässe ganz gleich sind, ist fast nicht zu erreichen.

Die Höhe der Quecksilbersäule im Manometer wurde an einer Millimeterscala abgelesen, deren Nullpunkt  $o$  mit dem Quecksilberniveau im Calorimeter auf gleicher Höhe stand; diese Höhen sind in der vierten Rubrik der folgenden Tab. I eingetragen, und zwar mit  $+$  Zeichen, wenn sie über, mit  $-$ , wenn sie unter dem Quecksilberniveau im Calorimeter standen.

Die ursprüngliche Lage des Index, welche während der Messung infolge der Einsaugung des Quecksilbers in das Capillarrohr sich änderte, wurde mit Hülfe der Vorrichtung  $bb'$  in der Weise wieder hergestellt, dass nach der Oeffnung des Hahnes  $b'$  der in das Gefäss  $b$  eintauchende Glasstab tiefer in das Quecksilber hinabgedrückt wurde; dadurch wurde die eingesaugte Quecksilbermenge ersetzt, und es konnte der Index  $i$  in eine beliebige Lage gebracht werden. Nach Herstellung dieser Lage wurde der Glashahn  $b'$  geschlossen.

Die als Maass der Einsaugung dienende Veränderung der Lage des Index wurde an einer fein getheilten Milli-

meterscala aus Glas mittelst eines Meyerstein'schen Comparators aus einer Entfernung von 1,5 m abgelesen.

Inwiefern es durch diese Einrichtung gelang, die erwähnten Correctionen zu eliminiren, ergibt sich aus folgender Tabelle, in welcher ich einige meiner Beobachtungsdaten zusammengestellt habe.

Tabelle I.

Beobachtungszahl	Datum	Zimmer-temp. in ° C.	Quecksilber- höhe im Mano- meter in mm	Dauer d. Beob. in Min.	Verschiebung des Index in mm	
					totale	in 1 Min.
1	1890 Jan. 5	7,0	+ 150,0	120	-3,8	-0,03166
2	" " 5	7,1	+ 76,0	90	-1,5	-0,01666
3	" " 6	6,8	+ 26,0	480	-3,0	-0,00627
4	" " 7	6,2	+ 12,0	240	-0,8	-0,00333
5	" " 7	6,3	+ 6,0	180	-0,3	-0,00166
6	" " 8	6,0	- 16,0	240	+1,0	+0,00414
7	" " 9	6,3	- 5,0	360	+0,5	+0,00138
8	" " 10	5,9	0,0	600	+0,5	+0,00083
9	" " 12	5,6	+ 2,6	1020	-0,5	-0,00049
10	" " 14	6,4	+ 2,2	720	+0,4	+0,00055
11	" Febr. 16	7,0	+ 2,6	360	+0,2	+0,00055
12	" " 26	3,8	+ 2,6	600	+0,3	+0,00050

In den beiden letzten Columnen dieser Tabelle bedeutet + ein Gefrieren, — ein Schmelzen der Mischung.

Aus der Tabelle folgt, dass der Zustand des Calorimeterinhaltes bei einem Drucke von 2,6 mm eine so unbedeutende Aenderung erleidet, dass dieselbe pro Minute kaum 0,035 mm beträgt, was bei dem verwendeten Capillarrohr einer Aenderung von 0,001 mg Quecksilber entspricht. Dies gibt, in Calorien umgerechnet, einen so geringen Werth, dass er bei den Beobachtungen ohne weiteres unberücksichtigt bleiben kann. Doch muss bemerkt werden, dass dieser Gleichgewichtszustand, wo weder Schmelzung, noch Gefrieren stattfindet, nur kurze Zeit anhielt und zwischen + und — innerhalb der Correctionsgrenzen sich änderte.

Da die Abkühlung im Calorimeter nur langsam stattfindet, so fand ich es zweckmässig, um den Moment, wo dieselbe beendet ist, schärfer beobachten zu können, im Calorimeter ein geringes Gefrieren zu erhalten, was anfänglich bei 2,2, dann bei 2,6 mm Druck erreicht wurde. Durch die Wahl eines ziemlich weiten Manometerrohres wurde der

Vortheil erreicht, dass beim Einsaugen des Index durch die ganze Länge des Capillarrohres eine kaum merkbare Aenderung des Quecksilberstandes im Manometer stattfand, sodass auch dieser Umstand auf die Genauigkeit der Resultate einen nur sehr geringen Einfluss ausübte.

Als Wärmeeinheit wurde die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen 0 und 100° gewählt und die Calibrirung der Capillarröhre nach dieser Einheit zunächst aus der Bunsen'schen Formel berechnet, und dann behufs Controlirung des so erhaltenen Werthes auch experimentell bestimmt.

Die durch Calibrirung erhaltenen Resultate sind in der folgenden Tab. II zusammengestellt.

Tabelle II.

Beobachtungszahl	Länge des Quecksilberfadens in mm			Gewicht des Quecksilberfadens in g	Der Wärmeeinheit entsprechende Länge in mm
	am geraden Ende d. Capillarrohrs	am gebog. Ende d. Capillarrohrs	Mittel		
1	145,2	145,0	145,10	0,3127	7,217
2	122,1	122,0	122,05	0,2631	7,233
3	152,2	152,0	152,10	0,3277	7,225
				Mittel	7,225

Es entspricht also bei diesem Capillarrohr der Wärmeeinheit eine Einsaugung von 7,225 mm.

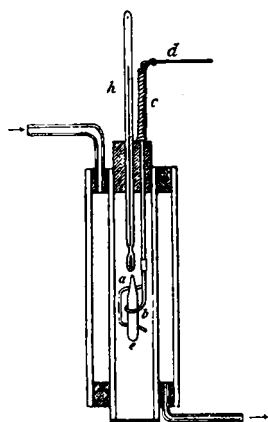


Fig. 2.  
Erwärmungs- und  
Fallvorrichtung.

Die experimentelle Bestimmung dieses Werthes habe ich in folgender Weise ausgeführt. Eine bestimmte Menge luftfreies Wasser wurde in ein kleines Glasgefäß *e* (Fig. 2) eingeschlossen und aus einem in Fig. 2 dargestellten Erwärmungs- und Fallapparat in das Calorimeter fallen gelassen.

Dieser Erwärmungsapparat bestand aus einem doppelwandigen Gefäß, welches aus zwei Glasröhren mit Hülfe von Korkpfropfen zusammengestellt wurde; am oberen und unteren Ende desselben waren Glasröhren angebracht

zur Ein- und Ausströmung des Dampfes. In das innere Gefäss reichte eine aus Glasröhren hergestellte Zange *ab*, welche das kleine Gefäss *e* mittelst der Feder *c* so lange fest hielt, bis es durch Drehung des Hebelarms *d* frei wurde und in das Calorimeter fiel. Ein durch den Pfropfen gehendes, nach Zehntelgraden getheiltes Thermometer *h*, dessen Gefäss knapp an *e* sich befand, gestattete eine genaue Bestimmung der Temperatur.

Nach der Erwärmung und dem Hinabfallen des Gefässes *e* wurde an der hinter dem Capillarrohr angebrachten Millimeterscala die Grösse der Einsaugung beobachtet und daraus der Werth für die Wärmeeinheit berechnet. Um auch die Einsaugung, welche das Gefäss selbst verursachte, zu bestimmen und in Abrechnung bringen zu können, wurde ein Stück von demselben Glas, aus welchem das Gefäss *e* angefertigt war, abgewogen, aus dem Erwärmungsapparat in das Calorimeter fallen gelassen und die erfolgte Einsaugung beobachtet. Aus dieser, aus der Temperatur und aus den Gewichten des Glasstückes und des Gefässes *e* wurde die durch das Gefäss erfolgte Einsaugung ermittelt. Diese ergab sich auf 100° reducirt aus mehreren Versuchen im Mittel = 77,6 mm.

Die in der letzten Rubrik der folgenden Tab. III angeführten Werthe geben die durch das Wasser verursachte Einsaugung für die Wärmeeinheit.

Tabelle III.

Versuchs- zahl	Erwär- mung in °C.	Grösse der Einsaugung in mm			Einsaugung für die Wär- meeinheit in mm
		im ganzen	auf 100° reducirt	nach Abzug d. Antheils des Gefässes	
1	97,95	372,9	380,7	303,1	7,321
2	98,10	373,5	380,7	303,1	7,321
3	97,65	372,0	380,9	303,3	7,324
Mittel					7,322

Gewicht des Wassers im Gefäss *e*: 0,414 g.

Dieser Mittelwerth ist etwas grösser, als der durch Calibrirung erhaltene (7,225). Dies kommt daher, weil bei der Calibrirung das Capillarrohr trocken war, während bei der calorimetrischen Messung von der als Index verwendeten Schwefelsäure etwas an dem Rohr adhärirte, wodurch der

Quecksilberfaden etwas dünner und länger wurde. Bei meinen Berechnungen habe ich das Mittel — 7,273 — von diesen beiden Werthen zur Grundlage genommen.

Das Silbervoltameter bestand aus einem kleinen Silbergefäß *a* (Fig. 3) und einem spiralförmigen Silberdraht *b*, welches sammt dem galvanischen Elemente bequem in das Calorimeter eingeführt werden konnte. Das mit Silbernitrat gefüllte Gefäß wurde mit dem negativen, und die in der Mitte des Gefäßes angebrachte Spirale mit dem positiven Pole des Elementes verbunden.

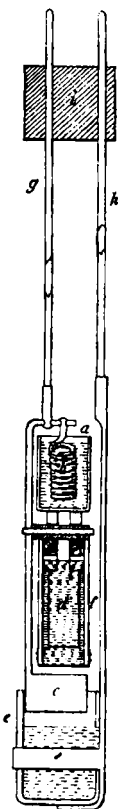


Fig. 3.  
Element.

Die Einrichtung des Elementes wurde in der Weise getroffen, dass man dasselbe innerhalb des Calorimeters leicht schliessen und öffnen konnte, ohne genöthigt zu sein, dasselbe aus dem Calorimeter herauszunehmen. Zur Aufnahme der Flüssigkeiten des Elementes dienten die Glasgefäße *e* und *f* (Fig. 3), von welchen letzteres unten mit Pergamentpapier geschlossen war; *c* ist die positive, *d* die negative Electrode; beide standen, wie aus der Figur ersichtlich ist, mit dem Voltameter in leitender Verbindung. Von den Glasstäben *g*, *h* trug letzterer das Glasgefäß *e* mit der Flüssigkeit, in welche die positive Electrode *c* eingetaucht werden konnte; während *g* die übrigen Theile des Elementes und das Voltameter trug. Durch Verschiebung des Stabes *g* konnte das Element nach Belieben geschlossen oder geöffnet werden. Das obere Ende des Gefäßes *f* war mit einem Korkpfropfen verschlossen und mittelst dieses durch einen Gummiring an der Leitung befestigt.

Zur Herstellung der Elemente wurden möglichst chemisch reine Stoffe verwendet, die ich aus dem physikalischen Laboratorium erhielt, nur das Kupfer wurde aus dem Handel bezogen.

Der Gang der Versuche war folgender. Die Metalle des Voltameters und des Elementes wurden mit Hülfe einer sehr empfindlichen Wage abgewogen, in der in Fig. 3 an-



gedeuteten Weise zusammengestellt und dann bei offenem Elemente in ein mit Schnee umgebenes Kühlgefäß gebracht, hier einige Stunden lang belassen und dann — das Element offen gelassen — in das Calorimeter eingeführt. Vor der Einführung wurde der Stand des Calorimeters beobachtet und im Falle, dass die Einführung der Elemente eine Aenderung in der Lage des Index verursachte, so lange abgewartet, bis auch die kleinste Temperaturdifferenz ausgeglichen war.

Nach erfolgter Ausgleichung wurde der Stand des Index abgelesen, das Element geschlossen, der Zeitpunkt des Schliessens notirt und das Element beliebig lange geschlossen gelassen.

Nach dem Oeffnen des Elementes wurde wieder so lange gewartet, bis die durch den Strom erwärmte Kette auf  $0^{\circ}$  abgekühlt war, was wegen der langsamen Abkühlung der Flüssigkeiten ziemlich lange dauerte. Sobald die Lage des Index sich nicht mehr änderte, wurde dieselbe wieder abgelesen und das Element sammt Voltameter aus dem Calorimeter herausgenommen, und die einzelnen Theile mit destillirtem Wasser gut ausgewaschen, dann getrocknet und die Gewichte der Metalle des Elementes und des Voltameters neuerdings gemessen.

Bei dem Voltameter war die Gewichtszunahme des Gefäßes in der Regel nur wenig verschieden von der Gewichtsabnahme der Spirale, deshalb wurden die daraus sich eventuell ergebenden Temperaturdifferenzen als verschwindend kleine Grössen unberücksichtigt gelassen. Dies konnte um so mehr geschehen, da der Wärmewerth, welcher jener Gewichts-differenz entsprach, niemals den hundertsten Theil einer Calorie überschritt, und das Plus des Gewichtes einmal am Gefäß, das andere mal an der Spirale beobachtet wurde.

III. Nach dem angegebenen Verfahren habe ich drei Versuche mit einem Daniell'schen und je drei Versuche mit einem Warren de la Rue'schen Elemente bei verschiedenen Concentrationen des Zinkchlorids ausgeführt.

1. Daniell'sches Element von der Zusammensetzung:  
 $\text{Cu, CuSO}_4\text{-Lösung} \mid \text{ZnSO}_4\text{-Lösung, Zn.}$

In Ermangelung von chemisch reinem Kupfer wurde das käuflich erhaltene Kupfer mit einer dicken Kupferschicht überzogen. Das Zink wurde vor jedem Versuch frisch amalgamirt. Die Kupfervitriollösung war bei 0° gesättigt und die Zinkvitriollösung soweit concentrirt, dass auf 1000 Flüssigkeitstheile 0,5 g Salz gerechnet wurde. Die specifischen Gewichte waren bei der Kupfervitriollösung 1,174, bei der Zinkvitriollösung 1,095.

Zur Grundlage der Berechnung wurden folgende Atomgewichte benutzt:

$\text{Cu} = 63,17$ ,  $\text{Ag} = 107,66$ ,  $\text{Zn} = 64,90$ .

Die Resultate der drei Versuche habe ich in der Tab. IV zusammengestellt. Bei jedem dieser Versuche war das Element im Calorimeter 30 Minuten lang geschlossen.

Tabelle IV.

Versuchs- zahl	Ausgesch. Silber im Voltameter in mg	Ausgesch. Kupfer im Element in mg	Grösse der Ein- saugung		Chem. Wärme	Wärme- werth d. Strom- arbeit	Secun- däre Wärme
			in mm	in Calorien			
1	45,0	13,7	78,9	10,85	50,029	50,340	-0,311
2	45,6	15,0	87,3	12,00	50,536	51,011	-0,475
3	45,4	14,3	82,9	11,40	50,359	50,786	-0,427
Mittel					50,308	50,712	-0,404

Aus den drei letzten Rubriken dieser Tabelle ist zu entnehmen, dass bei dem *Daniell'schen Element* die *Stromarbeit* die *chemische Wärme* überwiegt. Das Element arbeitet mit Wärmeabsorption.

2. Warren de la Rue'sches Element von der Zusammensetzung:



Bei dieser galvanischen Combination war die Zusammensetzung des Elementes etwas abweichend von der des Daniell'schen. Das obere Glasgefäss habe ich ganz beseitigt und als positiven Pol des Elementes ein kleines Silbergefäss verwendet, welches mit der Spirale des Voltameters leitend verbunden, mit festem Silberchlorid dicht gefüllt und an den freien Stellen mit Guttapercha sorgfältig überzogen wurde. Bei der Hinabschiebung der Zinkplatte tauchte zugleich das

Silbergefäß in die Zinkchloridlösung, sodass das Element geschlossen war. Dabei erfuhren weder die Electrolyten, noch die electromotorische Kraft, noch die chemische Wärme des Elementes eine Veränderung, da Silberchlorid in Zinkchlorid vollkommen unlöslich ist.

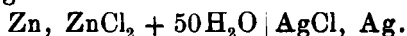
Da bei diesem Elemente die ausgeschiedene Silbermenge direct nicht gemessen werden konnte, so wurde dieselbe aus der verbrauchten Zinkmenge berechnet.

Die Resultate dieser Versuche sind der Tab. V enthalten.

Tabelle V.

Versuchs- zahl	Ausgesch. Silber im Voltameter in mg	Ausgesch. Silber im Element in mg	Grösse der Ein- saugung		Chem. Wärme	Wärme- werth d. Strom- arbeit	Secun- däre Wärme
			in mm	in Calorien			
1	43,5	58,0	103,0	14,16	52,566	48,662	+ 3,904
2	43,3	58,2	104,0	14,30	52,904	48,427	+ 4,477
3	43,3	58,4	105,5	14,50	53,460	48,427	+ 5,033
Mittel					52,976	48,505	+ 4,471

3. Warren de la Rue'sches Element von der Zusammensetzung:

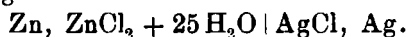


Die Versuchsergebnisse mit diesem Element, welches von dem vorigen nur in der Concentration der Zinkchloridlösung verschieden war, sind in der Tab. VI enthalten.

Tabelle VI.

Versuchs- zahl	Ausgesch. Silber im Voltameter in mg	Ausgesch. Silber im Element in mg	Grösse der Ein- saugung		Chem. Wärme	Wärme- werth d. Strom- arbeit	Secun- däre Wärme
			in mm	in Calorien			
1	42,0	66,2	112,0	15,40	50,090	46,984	+ 3,106
2	42,1	66,0	110,6	15,20	49,588	47,085	+ 2,503
3	42,4	69,2	117,1	16,10	50,096	47,420	+ 2,676
Mittel					49,924	47,163	+ 2,761

4. Warren de la Rue'sches Element von der Zusammensetzung:



Die Versuchsergebnisse von diesem Element enthält die Tab. VII.

Tabelle VII.

Versuchs- zahl	Ausgesch. Silber im Voltameter in mg	Ausgesch. Silber im Element in mg	Grösse der Ein- saugung		Chem. Wärme	Wärme- werth d. Strom- arbeit	Secun- däre Wärme
			in mm	in Calorien			
1	39,5	53,2	83,6	11,50	46,544	44,185	+ 2,359
2	39,8	53,3	84,4	11,60	46,861	44,521	+ 2,340
3	39,0	53,1	82,2	11,30	45,822	43,628	+ 2,194
Mittel					46,409	44,111	+ 2,298

Aus den drei letzten Tabellen ist ersichtlich, dass die Stromarbeit geringer ist, als die chemische Wärme, dass also dieses Element mit Wärmeausstrahlung arbeitet. Zugleich ergibt sich aus diesen Resultaten die Richtigkeit des Helmholtz'schen Satzes, nach welchem bei solchen Elementen, wo unter starker Wärmeentwicklung lösliche Salze angewendet werden, *die electromotorische Kraft bei zunehmender Concentration der Lösung abnimmt.*

Behufs Vergleichung und Beurtheilung der Genauigkeit meiner Resultate habe ich in der Tab. VIII neben meinen Resultaten die von Jahn mitgetheilten zusammengestellt.

Tabelle VIII.

Bezeichnung der Elemente	Meine Resultate			Jahn's Resultate		
	Chem. Wärme	Strom- arbeit	Secund. Wärme	Chem. Wärme	Strom- arbeit	Secund. Wärme
Cu, CuSO <sub>4</sub> -Lösung, Zn	50,308	50,712	− 0,404	50,110	50,526	− 0,416
Ag, AgCl   Zn, ZnCl <sub>2</sub> + 100 H <sub>2</sub> O	52,976	48,505	+ 4,471	52,170	47,506	+ 4,664
Ag, AgCl   Zn, ZnCl <sub>2</sub> + 50 H <sub>2</sub> O	49,924	47,163	+ 2,761	49,082	46,896	+ 2,186
Ag, AgCl   Zn, ZnCl <sub>2</sub> + 25 H <sub>2</sub> O	46,409	44,111	+ 2,298	47,147	44,908	+ 2,239

Mit Rücksicht auf die grosse Genauigkeit, mit welcher beiderlei Versuche ausgeführt wurden, lässt sich wohl behaupten, dass die geringen Unterschiede zwischen meinen und den Jahn'schen Resultaten ihren Grund wesentlich in der materiellen Beschaffenheit der verwendeten Stoffe haben.