

Ebonitscheiben zugeschickt wurde, hat es meines Wissens niemals für gut befunden, die letzteren zu adoptiren. Hr. Prof. Riefs und Hr. Prof. Kundt sind bei der Neuconstruirung der Maschine sogar noch weiter gegangen; sie haben die Ebonitmasse nicht nur für die Scheiben, sondern auch für die Träger der Conductoren verworfen, und ich selbst würde mich ihrer Ansicht anschließen, wenn ich nicht die Leitungsfähigkeit des Materials an dieser Stelle für weniger bedenklich hielte, und wenn nicht die Ebonitmasse durch die Leichtigkeit ihrer Bearbeitung in massiven Stücken vor dem Glase einen besondern Vortheil gewährte.

VII. *Bemerkung über die in der galvanischen Kette stattfindende Vertheilung des positiven Metalles an zwei Säuren; von Dr. Fr. Fuchs,*

Assistent am physikal. Institut in Straßburg.

Geht der galvanische Strom durch ein Element, in welchem das positive Metall von einer Mischung zweier Säuren umgeben ist, so findet bei der elektrolytischen Auflösung ohne Zweifel eine Vertheilung desselben an die Anionen der Säuren statt. In der offenen Kette dagegen ist bei völlig gleichartiger Metalloberfläche nur die Tendenz zu einer gewissen Vertheilung vorhanden. Es schien mir, daß sich die Bestimmung derselben in einfacher Weise auf die Ermittlung von Unterschieden elektromotorischer Kräfte zurückführen liesse. Der Erfolg hat den Erwartungen nicht entsprochen; einige Bemerkungen über den Gegenstand dürften gleichwohl am Platze seyn, da wahrscheinlicher Weise auf dem hier betretenen Wege noch Aufschlüsse zu gewinnen sind.

Es seyen drei nach dem Typus des Daniell'schen gebaute Elemente gegeben. In sämmtlichen befinde sich das Kupfer in einer Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd. Das Zink stehe wohl amalgamirt bei dem ersten Elemente in Schwefelsäure, bei dem zweiten in Essigsäure, bei dem dritten in einer Mischung der Säuren zu gleichen Aequivalenten. Nach den von Helmholtz dargelegten Principien sind die elektromotorischen Kräfte der Elemente proportional dem Quantum von Energie, welche an den elektromotorisch wirksamen Stellen bei Durchgang einer gegebenen Elektrizitätsmenge verbraucht wird.

Es seyen demnach E_1 , E_2 , E_3 die Potentialdifferenzen der Elemente in der genannten Reihenfolge. Es sey beim ersten Elemente A_1 , beim zweiten A_2 die nach Wärmeeinheiten gemessene Verminderung potentieller Energie, welche im chemischen Processe während der elektrolytischen Auflösung eines Aequivalentes Zink stattfindet. Ferner sey w der gleichzeitig an der metallischen Contactstelle Zink-Kupfer eintretende Wärmeconsum. Es sey endlich beim dritten Elemente x_1 der mit der Schwefelsäure, $x_2 = 1 - x_1$ der mit der Essigsäure in Verbindung tretende Bruchtheil eines elektrochemischen Aequivalentes Zink. Die nach einer willkürlichen Einheit gemessenen elektromotorischen Kräfte E_1 , E_2 und E_3 werden alsdann durch die folgenden Gleichungen bestimmt, worin k eine Constante bedeutet.

$$k \cdot E_1 = A_1 + w$$

$$k \cdot E_2 = A_2 + w$$

$$k \cdot E_3 = x_1 \cdot A_1 + (1 - x_1) A_2 + w.$$

Substituirt man die Werthe für A_1 und A_2 aus den beiden ersten Gleichungen in der letzteren, so erhält man

$$x_1 = \frac{E_3 - E_2}{E_1 - E_2}$$

$$x_2 = 1 - x_1 = \frac{E_1 - E_3}{E_1 - E_2}.$$

Da bei der Mischung zweier Säuren die Concentration einer jeden derselben geändert wird, so sind die Formeln nur gültig unter der Bedingung, daß der Energieunterschied

der Anfangs- und Endglieder des elektrochemischen Processes in gewissen Gränzen von dem Wassergehalte der Säuren unabhängig sey, eine Forderung der im Allgemeinen eher schwache als starke Concentrationen genügen werden.

Schreibt man die Formel

$$x_1 = \frac{n(E_3 - E_2)}{n(E_1 - E_2)},$$

so bedeutet der Zähler den Potentialunterschied an den Kupferpolen zweier mit den Zinkpolen verbundenen Säulen von n Elementen E_3 einerseits und n Elementen E_2 anderseits. Eine entsprechende Bedeutung hat der Nenner. Sofern demnach überhaupt ein Unterschied der elektromotorischen Kräfte existirt, kann derselbe durch Opposition genügend großer Säulen in den Bereich des Meßbaren gerückt werden und nur in dem Falle, daß die Formel unter der angeführten Bedingung ihrer Anwendbarkeit die unbestimmte Form $x_1 = \frac{0}{0}$ annimmt, ist die Messung principiell unmöglich.

In einer Versuchsreihe wurden je 5 Elemente der beschriebenen Art (Schwefelsäure, Essigsäure, Mischung zu gleichen Aequivalenten) in der durch die Formeln vorgeschriebenen Weise opponirt und der Potentialunterschied der freien Pole mittelst des Thomson'schen Quadrantelektrometers bestimmt. Bei einer Concentration von 1 Aeq. Säure auf 20 Aeq. Wasser lagen die zu messenden Größen, also $5(E_1 - E_2)$ u. s. w. im Bereiche von etwa $\frac{1}{12}$ bis $\frac{1}{3}$ eines Normaldaniell.

In allen Fällen waren die nach den gewonnenen Zahlen berechneten Werthe x_1 und x_2 ächte, sich nahe zu Eins ergänzende Brüche. Gleichwohl konnten dieselben nicht als die wahren Vertheilungsconstanten betrachtet werden. Denn erstens hatte sowohl bei stärkeren als bei schwächeren Concentrationen eine Aenderung im Wassergehalte der Schwefelsäure-Elemente einen beträchtlichen Einfluß auf das Resultat und zweitens zeigten auch die unter scheinbar identischen Bedingungen gewonnenen Zahlen erhebliche Abweichungen. Das letztere rührte nicht von Ungleich-

heiten der Metalle, sondern wahrscheinlich von der nicht ganz zu vermeidenden Auflösung und Wasserstoffbeladung des Zinkes her.

Nur Eins liefs sich mit Sicherheit constatiren. Wurden zwei Säulen opponirt, von denen die erste in einem gegebenen Volumen dieselbe Menge Schwefelsäure wie die zweite, auferdem aber noch eine Quantität Essigsäure enthielt, so erwies sich *cet. par.* die Potentialdifferenz der ersten immer etwas kleiner als die der zweiten. Die Herabsetzung der elektromotorischen Kraft durch Gegenwart der Essigsäure, ohne Verminderung der Concentration der Schwefelsäure, läfst wenigstens die Thatsache, dafs überhaupt eine Vertheilung des Zinks an die beiden Säuren eintritt, zweifellos erkennen.

Zu numerischen Bestimmungen dürfte sich das beschriebene Verfahren jedoch nur bei Opposition vielgliedriger Säulen mit sehr stark verdünnten und nicht allzu verschieden leitenden Säuren eignen.

VIII. *Ueber Bewegungserscheinungen an elektrisirten Quecksilberoberflächen;* *von Hermann Herwig.*

Mit noch fortzusetzenden Versuchen über den Einfluß einer kräftigen positiven oder negativen Elektrisirung auf die Verdunstung von Flüssigkeiten beschäftigt, stellte ich gelegentlich auch starke elektrische Ladungen an Quecksilberflächen her und fand dabei interessante Bewegungserscheinungen, die meines Wissens noch nicht beschrieben worden sind. Eine weitere Verfolgung der Sache mir vorbehaltend, möchte ich für jetzt nur eine vorläufige Mittheilung darüber machen.