

Diese Bestimmungen haben also gezeigt, dass nicht nur ein vollständiger Umtausch zwischen den Systemen der Strömungscurven und Curven gleichen electricischen Potentials stattfindet, sondern auch, dass das System der Curven gleicher Dichte bei diesem Umtausch unverändert bleibt, wie es die in Bezug auf φ und ψ symmetrische Gleichung: $\left(\frac{\partial\varphi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\varphi}{\partial y}\right)^2 = \left(\frac{\partial\psi}{\partial x}\right)^2 + \left(\frac{\partial\psi}{\partial y}\right)^2 = \text{const.}$ erfordert.

Dies alles bietet schon jetzt nicht nur rein theoretisches Interesse, sondern auch praktisches, insofern damit die Strömungsaufgaben für eine grosse Anzahl von Formen electromotorischer Flächen oder Zuleitungselectroden als gelöst gelten können, wenigstens für Leiter von hinreichend weit entfernter äusserer Begrenzung, in denen die Strömungen nur nach zwei Dimensionen verlaufen.

Berlin, 26. October 1877.

III. Ueber galvanische Ströme, verursacht durch Concentrationsunterschiede; Folgerungen aus der mechanischen Wärmetheorie; von H. Helmholtz ¹⁾.

Als electrochemisches Aequivalent eines Ions wollen wir diejenige Menge desselben betrachten, die durch die gewählte Stromeinheit in der Zeiteinheit an der entsprechenden Electrode ausgeschieden wird.

Die Ueberführungszahl n , auf das Kation bezogen

1) Die nachfolgenden Betrachtungen sind in ihren wesentlichen Theilen der Berl. Akademie (Monatsber. 26. Nov. 1877) mitgetheilt worden. Der Schluss ist umgearbeitet, da inzwischen neue experimentelle Data gewonnen waren.

(Hittorf's $\frac{1}{n}$), gibt, wie in G. Wiedemann's „Galvanismus“, denjenigen Bruchtheil des Aequivalents des betreffenden Kations, der von der Stromeinheit während der Zeiteinheit durch jeden Querschnitt der Strombahn in der betreffenden Lösung nach der Kathode hingeführt wird. Andererseits wandert in entgegengesetzter Richtung das Quantum $(1 - n)$ des Anions, wodurch $(1 - n)$ des Kations an der Kathode frei wird, was mit der Menge n nach dieser Seite geführten Kations vereinigt, die an der Kathode frei werdende Menge 1 gibt. Ebenso ist auf der anderen Seite das Quantum n des Kations weggeführt, dadurch n des Anions frei geworden. Dazu kommt $(1 - n)$ des zugeführten Anions. Wenn nun das Kation ein Metall ist, welches sich an die Electrode ablagern kann, so schwindet dort $(1 - n)$ des Metalls aus der Lösung und $(1 - n)$ des salzbildenden sauren Körpers ist weggeführt worden, also wird ebenda $(1 - n)$ des Salzes weggenommen. Andererseits verbindet sich das frei werdende Anion mit dem Metall der Electrode und es tritt also 1 Aequivalent Metall hier neu in die Lösung, während n des Metalls fortgeführt und $(1 - n)$ des Anions zugeführt ist. Dies gibt hier eine Vermehrung der Salzmenge um $(1 - n)$ des Aequivalents für Zeiteinheit und Stromeinheit. Ist das Metall der Electrode gleich demjenigen, welches in der Lösung enthalten ist, so ist das ganze Resultat der Electrolyse dasselbe, als wenn ein Aequivalent Metall von der Anode an die Kathode, und $(1 - n)$ Aequivalent Salz in der Lösung von der Kathode zur Anode geführt wäre.

Wenn nun die Salzlösung an der Kathode concentrirter ist als an der Anode, so werden durch diese Ueberführung die Unterschiede der Concentration ausgeglichen. Die Flüssigkeit nähert sich dabei dem Gleichgewichtszustande, dem die Anziehungskräfte zwischen Wasser und Salz auch in den Vorgängen der Diffusion zustreben, nämlich dem Zustande gleichmässiger Vertheilung des Salzes. Also werden die in dieser Richtung wirkenden chemischen

Kräfte ihrerseits auch wiederum den electricen Strom, der in ihrem Sinne wirkt, unterstützen können.

Dass nun die hierbei eintretende Arbeit der chemischen Kräfte in diesem Falle nach demselben Gesetze, wie andere electrolytische chemische Processe als electromotorische Kraft wirkt, lässt sich aus der mechanischen Wärmetheorie herleiten.

Einen reversibeln Process ohne Temperaturänderungen, wie er zur Anwendung des Carnot'schen Gesetzes gefordert wird, können wir in folgender Weise herstellen.

1) Wir lassen in die Anode das Quantum positiver Electricität E langsam in constantem Strome eintreten, nehmen aus der Kathode dagegen das Quantum $+E$ weg, oder, was zu demselben Resultat führt, wir lassen $+\frac{1}{2}E$ in die Anode ein-, $-\frac{1}{2}E$ austreten, umgekehrt an der Kathode. Wenn P_k und P_a die Werthe der electrostatischen Potentialfunction für die beiden Electroden sind, so ist:

$$E\{P_a - P_k\}$$

die Arbeit, welche geleistet werden muss, um diese Durchströmung zu bewerkstelligen. Ist die Dauer der Durchströmung gleich t , so ist die Stromintensität nach electrostatischem Maass gegeben durch die Gleichung:

$$Jt = E.$$

2) Unter Einfluss dieser Durchströmung kommt in der electrolytischen Zelle, die wir mit zwei gleichartigen Metallelectroden versehen und mit einer Lösung desselben Metalls von ungleichmässiger Concentration gefüllt denken, eine Ueberführung des Salzes im Electrolyten zu Stande. Die Veränderung, die hierdurch im Zustande der Flüssigkeit entsteht, können wir aber dadurch beseitigen, dass wir aus allen Schichten der Flüssigkeit, wo der Strom die Flüssigkeit verdünnt, so viel Wasser, als zugeführt wird, verdampfen lassen, umgekehrt, wo der Strom die Flüssigkeit concentrirt, die entsprechende Menge Wasser durch Niederschlag von Dämpfen zuführen. Wenn man in dieser Weise den Zustand innerhalb der Flüssigkeit vollkommen

constant erhält, so muss das Anion ganz an seiner Stelle bleiben, weil sich von diesem an keinem Ende etwas ausscheidet und nichts dazukommt. Vom Kation dagegen muss durch jeden Querschnitt der Strombahn eine der Stromstärke vollkommen äquivalente Menge gehen, da an der Anode ein volles Aequivalent aufgelöst, an der Kathode niedergeschlagen wird. Da nun die Verschiebung des Anions gegen das Wasser, sich zu der des Kations gegen das Wasser, wie $(1-n):n$ verhält, so muss das Wasser mit einer Geschwindigkeit vorwärts gehen, welche $(1-n)$ von der des Kations beträgt. Wenn also ein electrolytisches Aequivalent des Salzes verbunden ist mit q Gewichtstheilen Wasser, und durch ein Flächenstück $d\omega$ der Strom von der Dichtigkeit i die Quantität $id\omega$ des Kations, in Aequivalenten ausgedrückt, führen soll, so müssen durch dasselbe $q(1-n)id\omega$ Gewichtstheile Wasser gehen, um die Theile des Anions an ihrer Stelle zu erhalten.

Diese $q(1-n)i.d\omega$ betragende Menge Wasser führt mit sich als aufgelöste Bestandtheile $(1-n)i.d\omega$ Aequivalente des Kations sowohl als des Anions. Die Electrolyse treibt durch denselben Querschnitt $n.i.d\omega$ des Kations vorwärts und $(1-n)i.d\omega$ des Anions rückwärts, daher in Summa ein Aequivalent des Kations vorwärts geht und das Anion an seiner Stelle bleibt.

Wenn wir also mit u, v, w die Componenten der electricischen Strömung parallel den x, y, z bezeichnen, berechnet nach der Menge Electricität, die in der Zeiteinheit die Einheit der Fläche passirt: so ist die Zunahme der Wassermenge in dem Volumenelemente $dx dy dz$ nach bekannten hydrostatischen Gesetzen für die Zeiteinheit:

$$(1) \quad - \left\{ \frac{\partial}{\partial x} [q(1-n)u] + \frac{\partial}{\partial y} [q(1-n)v] + \frac{\partial}{\partial z} [q(1-n)w] \right\} dx \cdot dy \cdot dz$$

$$= - \left\{ u \frac{\partial}{\partial x} [q(1-n)] + v \frac{\partial}{\partial y} [q(1-n)] + w \frac{\partial}{\partial z} [q(1-n)] \right\} dx \cdot dy \cdot dz$$

da im stationären Strome:

$$(1a) \quad \frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0.$$

An der Oberfläche der Electroden dagegen würde durch das Flächenelement $d\omega$ die Einströmung des Wassers verlangt werden:

$$(1b) \quad q(1 - n) [u \cos a + v \cos b + w \cos c] d\omega, .$$

wenn a, b, c die Winkel zwischen der gegen die Flüssigkeit gerichteten Normale des Elements $d\omega$ und den positiven Coordinatenaxen bezeichnen.

Wenn wir den obigen mit $dx dy dz$ multiplicirten Ausdruck über das ganze Volumen der Flüssigkeit integriren, so erhalten wir durch bekannte Methoden partieller Integration denselben Werth, den der letzte mit $d\omega$ multiplicirte Ausdruck gibt, wenn wir ihn über die Oberfläche integriren.

Das Wasser also, welches sich im ganzen Innern sammelt, und nach unserer Voraussetzung durch Verdampfung entfernt werden soll, wird gerade genügen, um an den Electrodenflächen wieder niedergeschlagen die dort verlangte Zufuhr zu geben. Hierbei kann natürlich sowohl die Ansammlung des Wassers im Innern, wie der Niederschlag an der Oberfläche stellenweise auch negative Werthe haben.

3) Die Verdampfung, beziehlich, wo sie negativ ist, Niederschlag des Dampfes, kann so geführt werden, dass man durch Zuleitung von Wärme zu jedem der Volumenelemente die Temperatur während der Verdampfung constant erhält. Solange Wasser aus einem Volumenelemente der Flüssigkeit entfernt werden soll, lässt man den Dampf damit in Berührung. Schliesslich trennt man beide und lässt den Dampf unter weiterer Zuführung von Wärme bei constanter Temperatur sich so weit dehnen, bis er einen bestimmten constanten Druck p_1 erreicht hat. Wo die Verdampfung negativ sein soll, wird der Dampf natürlich aus dem Drucke p_1 entnommen und unter Abgabe von Wärme bei constanter Temperatur zunächst ohne,

nachher mit Berührung der Flüssigkeit comprimirt, bis er Wasser geworden ist. Da der Dampf, der mit den concentrirteren Theilen der Flüssigkeit in Berührung ist, geringeren Druck hat, als der mit verdünnteren Theilen in Berührung stehende, so wird bei dieser Verdampfung Arbeit gewonnen, wenn das Wasser aus den verdünnten Theilen in die concentrirten übertragen wird; verloren, wenn umgekehrt.

4) Die electriche Strömung kann so langsam gemacht werden, dass die dem Quadrat ihrer Intensität proportionale Wärmeentwicklung wegen Widerstandes der Leitung verschwindend klein wird im Vergleich mit denjenigen Wirkungen, die wir bisher besprochen haben und die der ersten Potenz der Intensität proportional sind.

Ebenso könnte die Diffusion, welche zwischen verschiedenen concentrirten Theilen der Lösung vor sich geht, durch Einschaltung enger Verbindungsrohren auf ein Minimum zurückgeführt werden, ohne dass die electromotorische Kraft des Apparates, die wir berechnen wollen, dadurch geändert wird.

Wir können deshalb diese beiden irreversibeln Prozesse vernachlässigen und das Carnot-Clausius'sche Gesetz auf die reversibeln anwenden. Da alle an dem Prozesse theilnehmenden Körper dauernd gleiche Temperatur haben sollen und alle dieselbe, so kann keine Wärme in Arbeit und durch die reversibeln Prozesse auch keine Arbeit in Wärme verwandelt werden. Es muss also die Summe der gewonnenen und verlorenen Arbeit für sich genommen gleich Null sein, und ebenso die Summe der ab- und zugeführten Wärme. Daraus gehen zwei Gleichungen hervor.

Die eine, welche sich auf die Wärme bezieht, sagt nichts anderes aus, als was schon ohne Betrachtung des electrolytischen Vorgangs gewonnen werden kann, nämlich dass die gleiche Wärmemenge erzeugt wird, wenn das Metall der Electroden in eine concentrirte Salzlösung eintritt, die stufenweise verdünnt wird, als wenn es direct in die verdünnte Lösung eintritt.

Die zweite Gleichung sagt aus, dass bei dem oben beschriebenen reversibeln Prozesse die mechanische Arbeit gleich Null sein müsse. Arbeit ist theils

1) für Eintreibung der Electricität verwendet. Wenn P_a und P_k die Werthe der Potentialfunction in der Anode und Kathode sind, und in der Zeit t die Electricitätsmenge $+E$ in P_a eingetrieben, aus P_k weggenommen wird, so ist die Arbeit für die Zeiteinheit, wie schon oben bemerkt:

$$\frac{E}{t}(P_a - P_k) = J(P_a - P_k);$$

2) theils wird Arbeit durch den sich dehnenden Dampf geleistet. Dieser Dampf entwickelt sich zunächst unter dem Drucke p , der dem Sättigungsgrade der Flüssigkeit mit Salz entspricht; dann dehnt er sich bei constanter Temperatur bis zum Drucke p_1 . Nennen wir die Arbeit für die Masseneinheit W und das Volumen der Masseneinheit V , beide immer auf die gleichbleibend gegebene Temperatur bezogen. so ist:

$$(1c) \quad W = p \cdot V + \int_p^{p_1} p \cdot dv.$$

Die Gesamtgrösse dieser Arbeit \mathfrak{B} ergibt sich mittels der in (1) und (1b) aufgestellten Werthe der Strömung gleich:

$$(2) \quad - \iiint dx \cdot dy \cdot dz \cdot W \left\{ u \frac{\partial}{\partial x} [q(1-n)] + v \frac{\partial}{\partial y} [q(1-n)] + w \frac{\partial}{\partial z} [q(1-n)] \right\} \\ - \int d\omega \cdot W \cdot q(1-n) \{ u \cos a + v \cos b + w \cos c \} = \mathfrak{B}.$$

Durch partielle Integration des dreifachen Integrals und mit Berücksichtigung der Gleichung (1a) finden wir:

$$(2a) \quad \mathfrak{B} = \iiint dx \cdot dy \cdot dz \cdot q \cdot (1-n) \left\{ u \cdot \frac{\partial W}{\partial x} + v \cdot \frac{\partial W}{\partial y} + w \cdot \frac{\partial W}{\partial z} \right\}.$$

Hierin sind n und W Functionen von q . Wenn man also setzt:

$$(2b) \quad q(1-n)dW = d\Phi,$$

won Ψ eine neue Function von q bedeutet, oder auch:

$$(2c) \quad \Psi = \int_{p_0}^p q(1-n) \frac{dW}{dp} dp.$$

worin p , der Dampfdruck über der betreffenden Salzlösung, ebenfalls Function von q ist, so erhält man:

$$(2d) \quad \mathfrak{B} = - \int d\omega \cdot \Psi \{ u \cos a + v \cos b + w \cos c \}.$$

Die Parenthese in diesem Ausdrucke bedeutet die zur Grenzfläche des Electrolyten senkrechte Stromcomponente. Diese ist nur an den den Electroden zugewendeten Theilen der Grenzfläche von Null verschieden. Ist die Concentration der Flüssigkeit, also q , n , p , Ψ längs jeder einzelnen Electrode constant, so wird:

$$(3) \quad \mathfrak{B} = J(\Psi_k - \Psi_a)$$

und die Gleichung der Arbeit:

$$(3a) \quad \begin{aligned} P_k - P_a &= \Psi_a - \Psi_k \\ &= \int_k^a q \cdot (1-n) \cdot \frac{dW}{dp} \cdot dp. \end{aligned}$$

$P_k - P_a$ ist aber der Werth der electromotorischen Kraft, den die electrolytische Zelle in der Richtung von der Anode zur Kathode, also in Richtung des von uns angenommenen Stromes wirkend, hervorbringt.

Diese Gleichung zeigt also die Existenz einer electromotorischen Kraft an, deren Grösse nur von der Concentration der Flüssigkeit an den beiden Electroden abhängt, nicht von der Vertheilung concentrirterer und verdünnterer Schichten im Innern der Flüssigkeit, ein Schluss, der in den neulich der Akademie mitgetheilten Versuchen von Hrn. Dr. J. Moser¹⁾ seine Bestätigung findet.

Nach Wüllner's Versuchen ist die Verminderung des Dampfdrucks der in constant bleibender Wassermenge gelösten Salzmenge direct, also unserem q umgekehrt pro-

1) Siehe den folgenden Aufsatz.

portional. Bezeichnen wir den Dampfdruck des reinen Wassers bei der Temperatur des Versuches mit dem bisher unbestimmt gelassenen p_o , so ist also zu setzen:

$$(4) \quad p_o - p = \frac{b}{q},$$

wo b eine von der Art des Salzes abhängige Constante bezeichnet. Also:

$$(4a) \quad P_k - P_a = b \int_{P_k}^{P_a} \frac{\partial W}{\partial p} (1-n) \frac{dp}{p_o - p}.$$

Wenn man für die geringen Dichtigkeiten, welche die Wasserdämpfe bei Zimmertemperatur haben, das Mariotte'sche Gesetz als gültig voraussetzt, und das Volumen der Masseneinheit des Dampfes unter dem Drucke p mit V bezeichnet, so ist, wie oben in Gleichung (1c) bemerkt:

$$W = p \cdot V + \int_V^{V_1} p \cdot dV.$$

Nach Mariotte's Gesetz ist:

$$(4b) \quad V = \frac{V_1 p_1}{p} \quad dV = -V_1 p_1 \cdot \frac{dp}{p^2}$$

$$(4c) \quad \int_V^{V_1} p dV = V_1 \cdot p_1 \cdot \log \cdot \left(\frac{p}{p_1} \right) \text{ und } W = p_1 V_1 \left\{ 1 + \log \cdot \frac{p}{p_1} \right\}$$

$$\frac{\partial W}{\partial p} = p_1 \frac{V_1}{p} = V$$

als angenähert richtiger Werth.

Setzt man diesen Werth von $\frac{\partial W}{\partial p}$ in die Gleichung (4a) mit Anwendung von (4b), so erhält man:

$$(4d) \quad P_k - P_a = b p_o V_o \int_k^a \frac{(1-n) dp}{p (p_o - p)},$$

oder wenn man statt der Variablen p unter dem Integra-

tionszeichen mittelst der Gleichung (4) die Variable q einführt:

$$(4e) \quad P - P_a = b p_o V_o \int_k^a \frac{(1-n) dq}{q p_o - b}.$$

Daraus ergibt sich, dass die electromotorische Kraft der Zelle positiv ist, wenn an der Kathode die Flüssigkeit concentrirter, und also $q_k < q_a$ und $p_k < p_a$ ist, was ebenfalls durch eine grosse Anzahl von Beobachtungen des Hrn. J. Moser bestätigt ist.

Wenn wir die Fortführungszahl $(1-n)$ innerhalb der Grenzen der Versuche als constant betrachten dürfen, so kann dieselbe als Factor vor das Integrationszeichen gesetzt werden.

Wir setzen zugleich zur Abkürzung die Grösse:

$$\frac{b}{p_o} = q_o.$$

Es bezeichnet alsdann q_o diejenige Wassermenge, bei deren Zusatz zu einem Aequivalent des Salzes die Dampfspannung Null werden würde, wenn das Wüllner'sche Gesetz bis zu dieser Grenze hin Gültigkeit behielte. Dann wird:

$$(5) \quad P_k - P_a = b \cdot V_o (1-n) \cdot \log \left[\frac{q_a - q_o}{q - q_o} \right].$$

Die Grösse q_o muss um so kleiner sein, je weniger das betreffende Salz den Dampfdruck vermindert. Der Einfluss von q_o verschwindet um so mehr, je verdünnter die dem Versuche unterworfenen Lösungen sind. Da auch gerade für verdünntere Lösungen der Werth von $(1-n)$ nach Hittorf's Versuchen nahe constant ist, so lässt sich für solche die angenähert richtige Formel aufstellen:

$$(5a) \quad P_k - P_a = b \cdot V_o \cdot (1-n) \cdot \log \left[\frac{q_a}{q_k} \right],$$

in welcher die Constante der Dampfspannung nur vorn als Factor vorkommt, und welche Formel das Verhält-

niss der electromotorischen Kräfte bei verschiedenen Concentrationen unter den genannten Beschränkungen ergibt, auch wenn man den Werth von b nicht kennt.

Da nach Wüllner's Versuchen die Grösse b bei wechselnden Temperaturen naehin proportional dem Drucke p_0 über reinem Wasser bleibt, und $p_0 V_0$ naehin proportional der absoluten Temperatur wächst, was innerhalb der Grenzen der Zimmertemperaturen nicht viel ausmacht, so folgt geringes Anwachsen der electromotorischen Kraft mit der Temperatur, was die Versuche bestätigen.

Das S der folgenden Tabellen ist die q proportionale Wassermenge, die mit einem Gewichtstheil des wasserfreien Salzes vereinigt in der Lösung vorkommt, A die electromotorische Kraft nach den Beobachtungen von Hrn. J. Moser in Tausendtheilen eines Daniell'schen Elementes (Cu, Cu SO_4 , Zn SO_4 , Zn) angegeben. Die Grösse:

$$\eta = \frac{1}{A} \cdot \log \cdot \frac{S_a}{S_k}$$

sollte constant sein nach Gleichung (5a).

Für eine Zelle mit Kupfervitriollösung und Kupferelectroden ergeben sich folgende Werthe:

Kupfersulfat.

S_a	S_k	A beobachtet.	A berechnet.	η	Werth von $(1-n)$ nach Hittorf.
128,5	4,208	27	27,4	0,0550	0,724 für $S = 6,35$.
—	6,352	25	23,8	0,0525	
—	8,496	21	21,4	0,0562	
—	17,07	16	15,8	0,0548	
—	34,22	10	10,3	0,0575	0,644 für $S > 39,67$.

Die bei der Berechnung von η gebrauchten Logarithmen sind Briggische. Bei diesem Salze ist nach

einer unten folgenden Berechnung in Uebereinstimmung mit neueren Bestimmungen der Dampfdichte durch Hrn. J. Moser das dem η_0 entsprechende S_0 ungefähr gleich 0,082, also so klein, dass es kaum einen Einfluss hat. Die Werthe von η steigen im allgemeinen gegen die stärkeren Verdünnungen hin, was mit dem Fallen von $(1-n)$ in derselben Richtung zusammenhängt.

Als eine für die Rechnung bequeme Interpolationsformel, die das Steigen des $(1-n)$ bei höheren Concentrationen ausdrückt und bei starken Verdünnungen es sich einem constanten Werthe nähern lässt, habe ich gebraucht:

$$(6) \quad (1-n) = B \cdot \frac{S-S_0}{S-\sigma}.$$

Setzt man $S_0 = 0,082$, so ergibt sich σ aus den obigen beiden aus Hittorf's Untersuchungen citirten Werthen gleich 0,35; B ist gleich 0,644 und die Einsetzung dieses Werthes von $(1-n)$ in die Gleichung (4e) ergibt, dass:

$$(6a) \quad \eta_1 = \frac{1}{A} \log \left(\frac{S_a - \sigma}{S_k - \sigma} \right)$$

constant sein müsste. Die Rechnung gibt für η_1 eine Reihe von Werthen, die das Steigen bei den stärkeren Verdünnungen nicht mehr zeigen, nämlich:

$$\eta_1 = 0,05630 \quad 0,05311 \quad 0,05691 \quad 0,05517 \quad 0,05762$$

Mittel 0,055 822.

Mit diesem Mittelwerthe von η_1 sind dann die in der Tabelle als berechnet angegebenen Werthe von A gefunden, welche, wie man sieht, verhältnissmässig gut mit den beobachteten übereinstimmen.

Für den Zinkvitriol liegen drei Beobachtungen von Hittorf für den Werth von $(1-n)$ vor, nämlich:

$$\begin{aligned} 1-n &= 0,778 \text{ für } S = 2,524 \\ \text{,,} &= 0,760 \text{ ,, ,, } = 4,052 \\ \text{,,} &= 0,636 \text{ ,, ,, } = 267,16. \end{aligned}$$

Daraus lässt sich eine Interpolationsformel mit drei Constanten construiren, nämlich:

$$1 - n = \mathfrak{A} + \mathfrak{B} \cdot S^{-\alpha}$$

worin:

$$\mathfrak{A} = 0,636 \quad \mathfrak{B} = 0,44445 \quad \alpha = 0,60474.$$

Setzt man diesen Ausdruck in die Gleichung (4e), indem man $q = m S$ setzt, und $\frac{b}{p_0}$ als unerheblich vernachlässigt, so erhält man:

$$A = b V_0 \cdot \mathfrak{A} \left\{ \log \frac{S_a}{S_k} - \frac{\mathfrak{B}}{\mathfrak{A} \cdot \alpha} [S_a^{-\alpha} - S_k^{-\alpha}] \right\}.$$

Wenn man den Ausdruck in der Parenthese durch A dividirt, muss man einen constanten Werth von $b \cdot V_0 \cdot \mathfrak{A} = \eta_2$ erhalten.

Zinksulfat.

S_a	S_k	A beobachtet.	A berechnet.	η_2
163	1,972	36	35,2	0,09838
	2,963	28	29,5	0,11665
	4,944	22	23,6	0,11505
	10,889	18	16,2	0,10700
			Mittel	0,10927

Die beobachteten Werthe von A sind die von Hrn. J. Moser gefundenen, die berechneten die aus obiger Formel mit dem Mittelwerthe von η_2 gefundenen.

Für das Zinkchlorid sind die bisher vorliegenden Beobachtungen noch nicht zu verwenden, da die Unterschiede des $(1 - n)$ sehr beträchtlich sind, und die Verminderung des Dampfdruckes in den concentrirten Lösungen sehr gross.

Für die Berechnung des absoluten Werthes der electromotorischen Kraft ist noch Folgendes zu bemerken. Die bisher gebrauchte Stromstärke J ist nach electrostatischem Maasse gemessen; ebenso ist die electro-

motorische Kraft ($P_k - P_a$) nach electrostatischen Einheiten bestimmt. Nach electromagnetischem Maasse gemessen wird die Stromstärke J übergehen in:

$$J = \frac{1}{\mathfrak{C}} \cdot J$$

und die electromotorische Kraft:

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{C} \cdot (P_k - P_a),$$

wo \mathfrak{C} die von Hrn. W. Weber bestimmte Geschwindigkeit ist. Nach den Bestimmungen von Hrn. Friedrich Weber ist für ein Daniell'sches Element (Cu, Cu SO₄, Zn SO₄, Zn) die electromotorische Kraft in electromagnetischem Maasse:

$$\mathfrak{A}_D = 109\,540\,000 \cdot \frac{\text{cm}^{\frac{3}{2}} \cdot \text{g}^{\frac{1}{2}}}{\text{sec}^2}.$$

Das in den obigen Tabellen gebrauchte \mathfrak{A} ist in Einheiten von 0,001 Daniell ausgedrückt, also:

$$\mathfrak{A} = \frac{\mathfrak{A} \cdot \mathfrak{A}_D}{1000}.$$

Nun zersetzt die electromagnetische Stromeinheit Weber's, deren Einheit ist:

$$\frac{\sqrt{\text{mg} \cdot \text{mm}}}{\text{sec}} = 0,01 \cdot \frac{\sqrt{\text{g} \cdot \text{cm}}}{\text{sec}}$$

in der Secunde nach R. Bunsen:

$$0,009\,270\,5 \text{ mg Wasser}$$

und $\frac{159,5}{18}$ mal so viel Kupfersulfat (Cu SO₄), d. h.:

$$0,082\,147 \text{ mg.}$$

Wenn wir also, wie in den Zahlentabellen, mit S die Menge Wasser bezeichnen, die mit einem Gewichtstheil des wasserfreien Salzes in der Auflösung enthalten ist, so ist für die Versuche mit Kupfervitriol:

$$\mathfrak{C}q : S = 0,008\,214\,7 \cdot \sqrt{\frac{\text{g}}{\text{cm}}} : 1.$$

Ist nun die Verminderung des Dampfdruckes durch die

angewendete Salzlösung bekannt, so ergibt sich die Constante b aus der Gleichung:

$$p_o - p = \frac{\mathfrak{E}b}{\mathfrak{E}q},$$

worin der Druck p auch nach absolutem Kraftmaasse als $\frac{g}{\text{cm} \cdot \text{sec}^2}$ zu berechnen ist.

Unsere Gleichung (4e) wird mit Hülfe von (6):

$$\mathfrak{A} = \mathfrak{E} (P_k - P_a) = (\mathfrak{E}b) \cdot V_o B \cdot \log \left[\frac{S_a - \sigma}{S_k - \sigma} \right].$$

Der Werth der Constante \mathfrak{E} braucht also nicht bekannt zu sein für die Berechnung des \mathfrak{A} nach electromagnetischem Maasse, da im Obigen der Werth des $\mathfrak{E}b$ direct gefunden ist.

Mittels der Gleichung (6a) erhalten wir für Kupfer-
vitriollösungen:

$$(6b) \quad \frac{\mathfrak{A}_D}{1000} = \frac{\mathfrak{E} \cdot b \cdot V_o \cdot B \cdot \eta_1}{\log \text{brigg } e} = \mathfrak{E} \cdot q \cdot \frac{V_o \cdot p_o \cdot B \cdot \eta_1}{\log \text{brigg } e} \cdot \frac{p_o - p}{p_o}.$$

Es ist oben gefunden:

$$B = 0,644 \quad \eta_1 = 0,055822.$$

Die Berechnung von V_o ist nach Mariotte's und Gay Lussac's Gesetzen unter Annahme des theoretischen specifischen Gewichtes 0,623 gegen Luft ausgeführt.

Um die Uebereinstimmung des absoluten Werthes der electromotorischen Kraft unserer Ketten mit der durch die Formel gegebenen zu prüfen, fehlen noch ausreichende Data über die Dampfspannung der gebrauchten Salzlösungen. Benutzt man die Gleichung (6b), um aus der von Hrn. J. Moser gefundenen electromotorischen Kraft der Zellen mit Kupfersulfatlösungen die Grösse $\frac{p_o - p}{p_o}$ für die einprocentige Lösung bei 20° C. zu berechnen, so erhält man diese Grösse gleich 0,00091¹⁾, was zwischen den

1) Die Abweichung von dem in den Berl. Monatsber. angegebenen Werthe 0,00082 ist hier durch die Berücksichtigung der Inconstanz des Werthes von $(1 - \eta)$ in der oben angegebenen Weise bedingt.

von Hrn. Wüllner für Rohrzuckerlösungen (0,00070) und den für die leicht löslichen Alkalisalze gefundenen Werthen liegt. Hr. J. Moser hat in der letzten Zeit im hiesigen Laboratorium versucht die Dampfspannung über Kupfervitriollösungen durch Wasserdruckhöhen zu messen. Für Lösungen, welche 25% ihres Gewichtes an krystallisirtem Salze enthalten, war die Verminderung des Dampfdruckes etwa nur 3 mm Wasser. Die oben angegebene Grösse berechnet sich aus seinen bisher ausgeführten Versuchen im Mittel zu 0,00086. Aber die einzelnen Bestimmungen schwankten noch bei der Kleinheit des zu beobachtenden Werthes zwischen 0,00076 und 0,00110. Eine Verbesserung der Methode steht noch in Aussicht.

Wenn man berücksichtigt, dass sich bei dieser Berechnung Factoren gegen einander heben, die aus den verschiedensten Gebieten der Physik entnommen sind, und von denen einer über hundert Millionen beträgt, so mag der bisher erreichte Grad von Uebereinstimmung zwischen Theorie und Versuch immerhin als beachtenswerth erscheinen, obgleich die Genauigkeit einiger Elemente der Rechnung noch zu wünschen übrig lässt.

IV. *Galvanische Ströme zwischen verschieden concentrirten Lösungen desselben Körpers und deren Spannungsreihen; von James Moser.*

(Aus den Monatsber. der Berl. Akad. 8. Nov. 1877, vom Hrn. Verf. mitgetheilt.)

Auf die electromotorische Kraft der Flüssigkeitsketten ist die Concentration der Flüssigkeiten von Einfluss. Um die Art dieses Einflusses zu bestimmen, habe ich im Laboratorium des Hrn. Prof. Helmholtz Flüssigkeiten untersucht, bei denen es möglich ist, diesen Einfluss der Concentration zu isoliren. Alle chemischen Processe waren auszuschliessen; es durften also nur Verschiedenheiten der