Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band XII. Jahrgang 1882.

München.
Akademische Buchdruckerei von F. Straub.
1882.

In Commission bei G. Franz.

Herr von Beetz legte eine Abhandlung des Herrn E. Kittler vor:

„Die elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes."

Einleitung.

Die meisten numerischen Angaben über die Grösse der elektromotorischen Kraft galvanischer Combinationen sind auf die des Daniell'schen Elementes als Einheit bezogen. Nun werden einerseits für diese empirische Norm von verschiedenen Physikern verschiedene Flüssigkeiten in Anwendung gebracht, indem entweder verdünnte Schwefelsäure oder eine Lösung von Zinksulfat oder auch Salzlösungen aus der Reihe der Chloride mit dem Zink in Berührung treten; andererseits hat man bis in die jüngste Zeit der durch Concentrationsunterschiede bedingten Veränderlichkeit der elektromotorischen Kraft nicht genügend Rechnung getragen. So lässt es sich verstehen, dass fast jeder Arbeit ein anderes Daniell'sches Element als Norm zu Grunde gelegt ist, ohne dass man diese verschiedenen Einheiten selbst in genaue Beziehung zu einander gebracht hätte. Auf diesen Uebelstand, der es fast zur Unmöglichkeit macht, werthvolle Angaben verschiedener Autoren einem strengen Vergleiche zu unterziehen, ist übrigens schon mehrfach hingewiesen worden. Ich denke hiebei vorzugsweise an die Abhandlung Fromme's „über

die constanten Ketten"[1]), in welcher auch das Daniell'sche Element in der Zusammensetzung mit Zinksulfat einer umfassenden Untersuchung unterzogen wurde. Fromme bestätigt hierin die bereits von Svanberg[2]) angeführte Thatsache, dass die elektromotorische Kraft der Combination

$$Zn,\ ZnSO_4,\ CuSO_4,\ Cu$$

mit Verdünnung der Zinksulfatlösung zu-, mit dem Gehalt an Kupfersulfat dagegen abnimmt. Kurz vor der Fromme'schen Arbeit sind zwei Berichte[3]) über denselben Gegenstand veröffentlicht worden, die in ihren Resultaten mehr oder minder von obigem abweichen. Insbesondere sind die theoretischen Erwägungen und praktischen Versuche Baumgartner's mit allem in dieser Richtung vorhandenen in direktem Widerspruche, indem mit Verdünnung der Kupfersulfatlösung eine Erhöhung der elektromotorischen Kraft eintreten sollte, während das Experiment selbst vollständige Constanz ergibt. Dieser Umstand findet nach Fromme's Ansicht in der von Baumgartner angewandten Methode eine hinreichende Erklärung, und man kann wohl über die wirklichen Verhältnisse im $ZnSO_4$-Element nicht mehr im Zweifel sein.

Dagegen lassen die bisher angestellten Versuche über das Daniell'sche Element

$$Zn,\ H_2SO_4,\ CuSO_4,\ Cu$$

noch mancherlei Lücken. Zwar ist längst bekannt, dass eine stärkere Säure die elektromotorische Kraft erhöht; es ist diess von Poggendorf[4]), Svanberg[5])

1) Fromme, Wiedemann's Ann. 1879, VIII; p. 326.

2) Svanberg, Pogg. Ann. 1848, LXXIII; p. 290.

3) F. Streintz, Carl's Repert. 1879, XV; p. 6. G. Baumgartner, ibid., p. 105.

4) Poggendorf, Pogg. Ann. 1845, LXX; p. 60.

5) Svanberg, Pogg. Ann 1848, LXXIII; p. 290.

und Baumgartner[6]) übereinstimmend constatirt, wenn auch J. Thomsen[7]) in seiner vielgenannten Arbeit über „chemische Energie und elektromotorische Kraft" für eine schwächere Säure eine grössere elektromotorische Kraft findet. Dagegen blieb bis jetzt unerörtert, wie sich im H_2SO_4-Element die freie Spannung ändert, wenn bei gleichbleibender Säure ein Unterschied in den Concentrationsverhältnissen des Kupfersulfats herrscht. Es liegt die Vermuthung nahe, dass auch hier mit Verdünnung des Kupfersulfats eine Minderung der elektromotorischen Kraft sich geltend machen müsse; und es hat fast den Anschein, als ob man in dieser Voraussetzung experimentelle Studien unterlassen hätte. In Wirklichkeit bieten aber beide Elemente vollständig verschiedene Verhältnisse dar.

Die elektromotorische Kraft eines Daniell'schen Elements ist mitbedingt durch die an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten auftretende freie Spannung, diese selbst aber wird im allgemeinen je nach dem Concentrationsgrade der einen oder der andern Flüssigkeit verschiedene Werthe annehmen. Während nun in der Combination Zn, $ZnSO_4$, $CuSO_4$, Cu zwei Salze zur Verwendung kommen, die in ihren verschiedenprocentigen Lösungen eine dem Volta'schen Spannungsgesetze ähnliche Gesetzmässigkeit befolgen[8]), zeigen die im H_2SO_4-Element benützten Flüssigkeiten diese Eigentümlichkeit nicht. Es ist diess eine durch zahlreiche Beobachtungen erwiesene Thatsache, die ihre Richtigkeit behält, mag man die an der Berührungsstelle der Flüssigkeiten auftretenden Spannungs-

6) Baumgartner, Carl's Rep. 1879, XV; p. 105.

7) Thomsen, Wiedem. Ann. 1880, XI; p. 246.

8) Wild, Pogg. Ann. 1858, CIII; p. 353.

Kittler, Wiedem. Ann. 1881, XII; p. 572 ff. Sitz.-B. der kgl. b. Akademie der Wissenschaften 1881, p. 113 ff.

differenzen mit den dort sich abspielenden chemischen Processen und deren Wärmetönungen in Zusammenhang bringen oder nicht. Gerade diese Thatsache aber ist es, die in beiden Combinationen eine nicht unwesentliche Rolle spielt. Es seien $+ D_1$ und $+ D_2$ die freien Spannungen in zwei verschiedenen, offen gedachten Daniell'schen Elementen, in welchen die das Zink umgebende Flüssigkeit F die gleiche ist, während das erste Element eine concentrirte Kupfersulfatlösung V_1, das andere eine Verdünnung V_2 enthält. Dann ist

$$+ D_1 = Cu|V_1 + V_1|F + F|Zn,$$
$$+ D_2 = Cu|V_2 + V_2|F + F|Zn,$$

und beide Elemente sind unterschieden durch die Grösse

$$\Delta = D_1 - D_2 = Cu|V_1 + V_1|F + F|V_2 + V_2|Cu.$$

Ist nun F eine Zinksulfat-Lösung L, so gilt die Beziehung

$$V_1|L + L|V_2 = V_1|V_2,$$

und die Differenz $D_1 - D_2$ lässt sich ausdrücken durch

$$\Delta_L = D_1 - D_2 = Cu|V_1 + V_1|V_2 + V_2|Cu.$$

Es wird nun

$$D_1 \gtrless D_2,$$

je nachdem Δ_L, d. h. die elektromotorische Kraft der Combination

$$Cu|V_1 + V_1|V_2 + V_2|Cu$$

eine in obigem Sinne positive oder negative Grösse ist. Die direkte Beobachtung liefert für die Potentialdifferenz

$$Cu|V_1 + V_1|V_2 + V_2|Cu$$

einen positiven Werth, d. h. es ist

$$D_1 > D_2:$$

die elektromotorische Kraft des Elements

$$Zn,\ ZnSO_4,\ CuSO_4,\ Cu$$

nimmt mit Verdünnung der Kupfersulfatlösung ab.

Da ferner die Grösse $V_1|V_2 = V_1|L + L|V_2$ unabhängig von dem Concentrationsgrade der $ZnSO_4$-Lösung, d. h.

$$V_1|V_2 = V_1|L_1 + L_1|V_2 = V_1|L_2 + L_2|V_2 = \ldots.$$

so folgt, dass die Abnahme Δ_L zweier Elemente für zwei bestimmte $CuSO_4$-Lösungen V_1 und V_2 und beliebig concentrirte Lösungen L die nämliche ist.

Diese Schlüsse werden hinfällig, wenn an Stelle der Salzlösung L eine Schwefelsäurelösung S tritt. In diesem Falle ist

$$D_1 - D_2 = Cu|V_1 + V_1|S + S|V_2 + V_2|Cu = \Delta_S.$$

Es ist aber

$$V_1|S + S|V_2 \text{ nicht gleich } V_1|V_2,$$

sondern

$$V_1|S + S|V_2 = V_1|V_2 \pm \alpha,$$

wobei α eine Funktion des Gehaltes an Schwefelsäurehydrat. Somit wird auch die Differenz

$$\Delta_S = D_1 - D_2$$

für zwei Daniell mit Kupfersulfatlösungen V_1 und V_2 nicht constant, sondern mit dem Concentrationsgrade der Schwefelsäure variiren.

Es kann daher nur eine specielle Untersuchung der einzelnen Fälle zur richtigen Entscheidung führen, und ich habe in Folgendem die Lösung dieser keineswegs leichten Aufgabe versucht.

---

§ 1. Anordnung der Versuche.

Zur Bestimmung elektromotorischer Kräfte bediene ich mich seit mehreren Jahren eines Edelmann'schen Cylinderquadranten-Elektrometers, eines Instruments, dessen Güte ich durch zahlreiche Messungen hinreichend erprobt habe. Von dem Gebrauche einer Zamboni'schen Säule, wie ich sie früher zum Laden der Aluminium-

nadel benützt hatte, musste ich aber diessmal absehen. Die Versuche fallen in die Wintermonate, zu welcher Zeit trockene Säulen unter äusserst ungünstigen Heizungsverhältnissen unserer Laboratoriumsräume zu leiden haben.

Als Ladungssäule diente vielmehr eine von Herrn Dr. Edelmann construirte Wasserbatterie aus 180 Volta'schen Elementen: Zink, Brunnenwasser, Kupfer.

Das Wasser befand sich in Reagenzcylindern, die von unten durch eine Glasplatte getragen und von einander durch Reihen von Glasstreifen getrennt gehalten wurden. Die freie Spannung dieser Kette erwies sich bald nach der Zusammensetzung als äusserst constant, so dass die durch ein und dieselbe galvanische Combination erzielte Ablenkung der Nadel wochenlang einen fast gleichen Werth annahm.

Diesem Umstande ist es wol hauptsächlich zuzuschreiben, dass die einzelnen Messungen, die oft Monate auseinander liegen, meist nur Differenzen von 0,1 bis 0,2 Procent aufweisen und dass die Grenze der Beobachtungsfehler 0,5 Procent niemals übersteigt.

Als sehr zweckmässig bewährten sich auch die in meiner letzten Arbeit erwähnten Heber, welche die Verbindung zwischen den getrennt stehenden Flüssigkeiten herstellten. Es sind diess rechtwinklig umgebogene, etwa 1 cm weite Glasröhren, die in der Mitte eine zum Eingiessen der Flüssigkeit bestimmte, mit Kork verschliessbare Oeffnung, an den Enden aber sehr enge Röhrchen tragen, so dass die Flüssigkeiten zwar in unmittelbare Berührung, aber nur in kleiner Fläche treten können.

Für jede Messung wurden sowol die Flüssigkeiten als auch die Heber erneuert, ein zwar zeitraubendes Verfahren, aber unerlässlich, wenn die Resultate den Grad obiger Genauigkeit erreichen sollen.

Die in den Elementen verwendeten Substanzen waren als chemisch rein bezogen und von mir noch besonders

auf ihre Reinheit geprüft worden. Die Salzlösungen und Verdünnungen des Schwefelsäurehydrats sind durch das specifische Gewicht, teilweise auch durch den Procentgehalt an Salz oder Säure charakterisirt. Da wir in unserm Laboratorium einen Destillationsapparat für Wasser besitzen, so konnte bezüglich der Gewinnung des zum Verdünnen bestimmten destillirten Wassers grosse Sorgfalt beobachtet werden. Von Metallen kommen Zink und Kupfer in Betracht. Das Zink war vollständig frei von Blei, Arsen, Antimon und sonstigen Verunreinigungen und in Stangen gegossen; zum Amalgamiren nahm ich verdünnte Schwefelsäure in dem Concentrationsgrade, in dem eben das Zink gebraucht werden sollte.

Die Kupferdrähte waren gleichfalls chemisch rein und ohne grosse Schwierigkeit sehr gleichmässig zu erlangen.

Die gesammte Aufstellung und Anordnung des Versuchsmaterials war insbesondere durch Anwendung des Beetz'schen Doppelschlüssels für elektrische Leitungen[9]) so günstig und bequem, dass das Ablesen der Ruhelage der Elektrometernadel, das gleichzeitige Einsenken der Metalle und des Hebers in die bereitstehenden Flüssigkeiten, sowie die Beobachtung der Ablenkung das Werk weniger Sekunden war.

Da ich beim Beginne meiner Arbeit keine sicheren Anhaltspunkte über den Einfluss der Temperatur auf die elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes besass, so musste ich dafür Sorge tragen, dass die zu verschiedenen Zeiten angestellten Beobachtungen auf möglichst gleiche Temperaturen bezogen sind.

9) von Beetz, Sitz.-Ber. der kgl. b. Akademie d. W. 1880; p. 451. Wiedem. Ann. 1880, X; p. 348.

§ 2. Das Normalelement.

Eine ganz besondere Aufmerksamkeit muss jener Combination geschenkt werden, die als Einheit allen andern Bestimmungen zu Grunde gelegt wurde. Es ist diess ein Daniell'sches Element in der Zusammensetzung:

amalgamirtes chemisch reines Zink in verdünnter Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,075 bei 18° C, chemisch reines Kupfer in concentrirter Kupfersulfatlösung vom spec. Gewicht 1,190 bis 1,200.

Die an dem nichtabgeleiteten Pole (Zink) auftretende freie Spannung wurde am Elektrometer vor, zwischen und nach jeder Versuchsreihe bestimmt, wobei jedesmal das Element vollständig neu hergestellt wurde. Ich hätte mir allerdings, wie ich am Abschlusse meiner Arbeit bemerkte, diesen Zeitaufwand theilweise ersparen können; es erwies sich nämlich mein Normalelement auch bei längerer Zusammensetzung als sehr constant.

Ich gebe in nachfolgender Tabelle eine der Versuchsreihen, die ich zur Prüfung des Elementes auf seine Constanz angestellt habe. Es wurde zunächst der Ausschlag für ein eben zusammengesetztes Element (Normalelement bez.) ermittelt. Alsdann blieb der Verbindungsheber mehrere Stunden in den beiden Flüssigkeiten, während die Metalle nicht eintauchten, sondern nur für den Moment der Beobachtung mit denselben in Berührung traten. Endlich liess ich auch die Metalle in den Flüssigkeiten und bestimmte von Zeit zu Zeit die Ablenkung der Nadel, während natürlich auch immer wieder das eigentliche Normalelement auf seinen Effekt geprüft wurde.

Charakter des Elements	Zeitdauer der Zusammensetzung	Effekt in Doppelmill. (2 m Abstand)	
			Normal-Element
Normalelement I	frisch zusammengesetzt	63,2	63,2
Normalelement II	„	63,1	63,1
Normalelement III	„	63,2	63,2
der Heber immer in den Flüssigkeiten, die Metalle nur während d. Beobachtung	1 Stunde	63,2	
	2 Stunden	63,1	
	3 Stunden	63,2	63,1
Heber und Metalle in den Flüssigkeiten	4 Stunden	63,2	
	5 Stunden	63,0	
	6 Stunden	63,0	63,0
	20 Stunden	62,7	63,1

Es war also innerhalb 6 Stunden eine wesentliche Aenderung der elektromotorischen Kraft nicht eingetreten, und erst nach 20-stündiger Zusammensetzung des Elements zeigte sich eine Abnahme von nur 0,6 %. Zu anderer Zeit angestellte Beobachtungen lieferten bei 24-stündiger Zusammensetzung Abnahmen von 0.5 bis 0,8 %, innerhalb der ersten 6 bis 8 Stunden jedoch war niemals eine merkbare Differenz zu verzeichnen.

Dabei beliefen sich die Temperaturschwankungen im Maximum auf 2 Grade.

Es entsteht die Frage, welchen Einfluss grössere Temperaturdifferenzen auf die elektromotorische Kraft des Normalelementes haben.

Auch in dieser Richtung stellte ich vielfache Beobachtungen an. Ein Normalelement wurde mehrere Stunden

lang in einem Wasserbade auf constanter Temperatur gehalten; dabei zeigte sich keine Aenderung der freien Spannung, obwohl die Combination zusammengesetzt blieb. Hierauf wurden die Flüssigkeiten in den Gläsern und im Heber auf dieselbe höhere Temperatur gebracht und von Zeit zu Zeit, während sich die Flüssigkeiten langsam abkühlten, die Ablenkung der Nadel bestimmt.

Temperatur t°	Ausschlag in Doppelmill.	Normal-Element
18,3		63,8
18,3		63,8
18,3		63,8
24,0	63,8	
23,5	63,8	
22,5	63,8	63,8
21,8	63,7	
21,0	63,8	
20,5	63,8	
18,3	63,7	
18,3		63,8
17,5		63,8

Es zeigte sich also innerhalb der 6 ½ Grade Temperaturdifferenz keine merkbare Aenderung der freien Spannung.

Diese Eigenschaft zeichnet die beschriebene Combination vortheilhaft vor dem in England vielfach gebrauchten Elemente von Latimer Clark aus, das allerdings eine seltene Constanz, aber auch einen ziemlich hohen Temperaturcoëfficienten besitzt. Ich werde übrigens diesen Gegenstand in einem „Anhange" noch ausführlicher behandeln und bemerke nur noch an dieser Stelle, dass

1 Latimer Clark bei 18° C = 1,217 Einheiten,

1 Element: Zink, conc. Zinksulfat, conc. Kupfersulfat, Kupfer = 0,886 Einheiten

der von mir gewählten Combination beträgt, so dass die 3 Elemente für die Temp. t = 18° C in dem Verhältnisse stehen

886 : 1000 : 1217.

§ 3. Ueber die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft des Daniell'schen Elementes von dem Concentrationsgrade der Schwefelsäure.

Aus reinem Schwefelsäurehydrat vom specifischen Gewicht 1,84 und destillirtem Wasser stellte ich eine Anzahl Verdünnungen her, von denen die an Schwefelsäure reicheren durch das specifische Gewicht, die übrigen durch spec. Gewicht und Volumenverhältniss des Wassers zu verdünnten Säuren charakterisirt sind.

Die Beobachtungen beziehen sich auf Lösungen vom spec. Gewicht 1,357 herab bis zu einer Verdünnung, die in einem Liter Wasser einen Tropfen Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,075 enthielt. Ich habe bereits erwähnt, dass ich als Amalgamsäure Schwefelsäure und zwar in dem Concentrationsgrade wählte, der für die betreffenden Messungen selbst angewandt werden sollte. Diess ist natürlich nur bis zu einer gewissen Grenze möglich; ist die Säure zu schwach, so vermag dieselbe das Zink nicht mehr von der Oxydschichte zu befreien, und es ist die Verwendung eines stärkeren Concentrationsgrades nicht zu umgehen.

Da nun aber das so amalgamirte Zink mit schwachen Säuren in Berührung treten soll, so muss dafür gesorgt werden, dass letztere durch die stets am amalgamirten Zink sich vorfindenden Säurereste nicht in ihrem Charakter eine

Aenderung erleiden. Man muss also das Zink vor dem Gebrauche längere Zeit in derjenigen Verdünnung abwaschen, deren Verhalten eben geprüft werden soll.

Aus diesem Grunde ist es geradezu unmöglich, das Verhalten von amalgamirtem Zink in reinem Wasser zu constatiren; auch das sorgfältigste Abwaschen und Abreiben genügt nicht, um die letzten Spuren der Amalgamsäure zu verwischen, und es ist in Folge dessen eine Constanz der freien Spannung von vorneherein nicht zu erwarten.

Ich habe wohl noch Verdünnungen in das Bereich meiner Untersuchungen gezogen, die noch weit unter der vorhin gegebenen Grenze liegen; ich bemerke aber ausdrücklich, dass die Mischung 1 Liter Wasser + 1 Tropfen verdünnter Säure vom spec. Gew. 1,075 das Minimum der Verdünnung sein dürfte, für welche noch constante Resultate erwartet werden konnten.

Es soll nun gezeigt werden, wie sich die freie Spannung im Daniell'schen Elemente ändert, wenn bei gleichbleibender Kupfersulfatlösung eine Aenderung in dem Verdünnungsgrade des Schwefelsäurehydrats eintritt. Die sich gleichbleibende $CuSO_4$-Lösung kann dabei entweder in allen Combinationen concentrirt oder in irgend einem bestimmten Grade der Verdünnung angewendet werden. Wir untersuchen zunächst den Einfluss der Concentrationsunterschiede der Säure, wenn eine gesättigte Kupfersulfatlösung das Kupfer umgibt.

Die in den nachfolgenden Tabellen gegebenen einzelnen Beobachtungsresultate entstammen meist ganz verschiedenen Zeiten; trotzdem sind dieselben von grosser Uebereinstimmung. Ich füge in der letzten Columne unter der Bezeichnung δ_m das Maximum der Beobachtungsdifferenzen für die betr. Combination bei.

Tabelle I.

Concentrirte Kupfersulfatlösung vom spec. Gewicht 1,190 bis 1,200.

Temperatur der Flüssigkeiten: 17—19 Grad C.

Fortl. Nr	Charakter der Schwefelsäure	Elektromotorische Kraft Normal-Element = 1 Einzelne Beobachtungen	Mittel	δ_m
1	$J = 1{,}357$ bei 17°	0,978 0,978 0,978	0,978	0,0 %
2	$J = 1{,}266$ bei 19°	0,996 0,998 0,996 0,996		
		0,996 0,996 0,996 0,996	0,996	0,2 %
3	$J = 1{,}222$ bei 16°	1,003 1,003 1,003 1,002		
		1,003	1,003	0,1 %
4	$J = 1{,}186$ bei 16°	1,007 1,007 1,007 1,009		
		1,007 1,008 1,008 1,008	1,008	0,2 %
5	$J = 1{,}133$ bei 16°	1,005 1,006 1,005 1,005		
		1,005 1,005 1,005	1,005	0,1 %
6	$J = 1{,}075$ bei 18°	Normalelement	1,000	—
7	$J = 1{,}050$ bei 16°	0,997 0,997 0,997 0,998		
		0,997	0,997	0,1 %
8	$J = 1{,}037$ bei 17°	0,992 0,992 0,992 0,991		
		0,992 0,991 0,990 0,992		
		0,992	0,992	0,2 %
9	$J = 1{,}007$ bei 19°	0,981 0,980 0,979 0,975		
		0,976 0,978 0,976 0,979		
		0,979 0,979	0,979	0,5 %
10	$J = 1{,}0051$ bei 16°: 750 ccm H_2O + 75 ccm verd. H_2SO_4 v. spec. G. 1,050	0,977 0,977 0,977 0,977		
		0,977 0,977 0,976 0,978		
		0,978	0,977	0,2 %
11	$J = 1{,}0035$ bei 17°: 750 ccm H_2O + 50 ccm verd. H_2SO_4 v. spec. G. 1,050	0,971 0,973 0,973 0,972		
		0,972 0,972	0,972	0,2 %
12	$J = 1{,}0011$ bei 16°: 750 ccm H_2O + 100 ccm verd. H_2SO_4 v. spec. G. 1,007	0,965 0,965 0,966 0,966		
		0,965 0,967 0,967 0,966		
		0,967 0,967 0,966 0,966		
		0,967 0,966 0,965 0,965		
		0,966 0,966	0,966	0,2 %

Fortl. Nr.	Charakter der Schwefelsäure	Elektromotorische Kraft Normalelement = 1		δ_m
		Einzelne Beobachtungen	Mittel	
13	1 Lit. H_2O + 20 Tropfen verd. H_2SO_4 v. spec. G. 1,250	0,954 0,954 0,954	0,954	0,0 %
14	1 Lit H_2O + 11 Tropfen verd. H_2SO_4 v. spec. G. 1,250	0,952 0,952 0,951 0,951	0,952	0,1 %
15	1 Liter H_2O + 6 Tropfen verd. H_2SO_4 v. spec. G. 1,250	0,948 0,947 0,948 0,948	0,948	0,1 %
16	1 Liter H_2O + 2 Tropfen verd. H_2SO_4 v. spec. G. 1,250	0,938 0,938 0,938	0,938	0,0 %
17	1 Liter H_2O + 1 Tropfen verd. H_2SO_4 v. spec. G. 1,075	0,920 0,920 0,921	0,920	0,1 %

Aus dieser Tabelle ergibt sich folgendes Resultat.

Die elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes, in welchem das Kupfer von concentrirter Kupfersulfatlösung umgeben ist, wächst mit dem Gehalte an Schwefelsäurehydrat, jedoch nur bis zu einer gewissen Grenze; der Maximalwerth wurde beobachtet für einen Concentrationsgrad vom spec. Gew. 1,186 (nach Gewichtstheilen circa 25 % H_2SO_4), während die Anwendung einer Säure vom spec. Gewicht 1,222 (c. 30 %) bereits wieder eine Abnahme der freien Spannung erzielte. Das Maximum liegt also zwischen

$$\Delta = 1{,}19 \text{ und}$$
$$\Delta = 1{,}22,$$

d. h. zwisch C = 25 und 30 %.

So lange keine zuverlässigen Messungen über die Potentialdifferenzen Zink|Schwefelsäure und Schwefels.|Kupfer-

sulfat und deren Aenderungen mit dem Procentgehalt an Säure vorhanden sind, lässt sich wohl schwerlich entscheiden, wodurch der Zuwachs an freier Spannung bedingt ist. Die diesbezüglichen Angaben sind einander so widersprechend, dass sie unmöglich Anhaltspunkte zur Beantwortung obiger Frage bieten können. Dagegen dürfte die allmählich schwächer werdende Zunahme und der plötzliche Abfall der elektromotorischen Kraft für stärkere Säuren eine Erklärung in dem allmählich sich steigernden Auflösen des Zinks und der damit vermehrten Bildung von Zinksulfat finden, da ja bekanntlich diejenigen Daniell'schen Elemente, in denen das Zink von vorneherein mit $ZnSO_4$ umgeben ist, eine kleinere elektromotorische Kraft als das H_2SO_4-Element aufweisen.

Eine ähnliche Ansicht entwickelt Fromme[10]), der in seinen Untersuchungen über constante Ketten im Grove'schen Element ein durch die Schwefelsäure bedingtes Maximum der elektromotorischen Kraft beobachtet und zwar an der gleichen Stelle (zwischen 25- und 35 %iger H_2SO_4), wie ich sie für das Daniell'schen Element gefunden.

Auch den Beobachtungsreihen Baumgartner's[11])

40	Vol.-Th.	H_2SO_4	+ 100	Th.	H_2O	e = 1,06
50	„	„	+ 100	„	„	e = 1,06
80	„	„	+ 100	„	„	e = 1,07
100	„	„	+ 100	„	„	e = 1,04

ist zu entnehmen, dass eine stärker concentrirte Säure im Daniell'schen Element einen Abfall der elektromotorischen Kraft bedingt.

In den nun folgenden tabellarischen Zusammenstellungen ist die concentrirte Kupfersulfatlösung durch irgend

10) Fromme, Wiedem. Ann. 1879, VIII; p. 342.

11) Baumgartner, Carl's Repert. 1879, XV; p. 209.

eine Verdünnung dieses Salzes ersetzt, während die verschiedenen Schwefelsäurelösungen den gleichen Procentgehalt wie in Tabelle I besitzen.

Tabelle II.

Verdünnte Kupfersulfatlösung vom spec. Gewicht 1,062 bei 17°.
(10 Gew. Th. $CuSO_4$ + 100 Gew. Th. H_2O.)

Fortl. Nr.	Charakter der Schwefelsäure	Elektromotorische Kraft Normalelement = 1		δ_m
		Einzelne Beobachtungen	Mittel	
1	$d = 1{,}357$ bei 17°	0,991 0,991	0,991	0,0 %
2	$d = 1{,}266$ bei 19°	1,008 1,008	1,008	0,0 %
3	$d = 1{,}222$ bei 16°	1,015 1,015 1,015	1,015	0,0 %
4	$d = 1{,}186$ bei 16°	1,020 1,021 1,020 1,020		
		1,020	1,020	0,1 %
5	$d = 1{,}133$ bei 16°	1,017 1,017 1,016 1,017	1,017	0,1 %
6	$d = 1{,}075$ bei 18°	1,012 1,012 1,011 1,012		
		1,012 1,011 1,012 1,012		
		1,009 1,011 1,012	1,011	0,3 %
7	$d = 1{,}050$ bei 16°	1,005 1,006 1,005 1,006	1,006	0,1 %
8	$d = 1{,}037$ bei 17°	1,001 1,001 1,001 1,000		
		1,000 1,000 1,000	1,000	0,1 %
9	$d = 1{,}007$ bei 19°	0,986 0,988 0,986 0,987		
		0,987	0,987	0,2 %
10	$d = 1{,}0051$ bei 16°	0,981 0,981 0,981	0,981	0,0 %
11	$d = 1{,}0035$ bei 17°	0,973 0,973	0,973	0,0 %
12	$d = 1{,}0011$ bei 16°	0,965 0,965	0,965	0,0 %
13	1 Lit. H_2O + 20 Tropfen (1,250)	0,951 0,951 0,951	0,951	0,0 %
14	1 Lit. H_2O + 11 Tropfen (1,250)	—	—	—
15	1 Lit. H_2O + 6 Tropfen (1,250)	0,944 0,944 0,944	0,944	0,0 %
16	1 Lit. H_2O + 2 Tropfen (1,250)	0,933 0,934 0,934 0,933		
		0,933	0,933	0,1 %
17	1 Lit. H_2O + 1 Tropfen (1,075)	—	—	—

Tabelle III.

Verdünnte Kupfersulfatlösung vom spec. Gewicht 1,0045 bei 18°.

(0,6 Gew. Th. $CuSO_4$ + 100 Gew. Th. H_2O.)

Fortl. Nr.	Charakter der Schwefelsäure	Elektromotorische Kraft Normalelement = 1		δ_m
		Einzelne Beobachtungen	Mittel	
1	J = 1,357 bei 17°	1,022 1,019 1,019 1,019	1,020	0,3 %
2	J = 1,266 bei 19°	1,027 1,027 1,027	1,027	0,0 %
3	J = 1,222 bei 16°	1,032 1,033 1,033 1,034		
		1,034	1,033	0,2 %
4	J = 1,186 bei 16°	1,038 1,039 1,039 1,039		
		1,039 1,038 1,038 1,039		
		1,038 1,041 1,041	1,039	0,3 %
5	J = 1,133 bei 16°	1,034 1,033 1,033 1,034		
		1,033 1,031 1,033	1,033	0,3 %
6	J = 1,075 bei 18°	1,023 1,022 1,022 1,022		
		1,025 1,024 1,026 1,026		
		1,025 1,022 1,025 1,024		
		1,024 1,024 1,024 1,024		
		1,024	1,024	0,4 %
7	J = 1,050 bei 16°	1,020 1,021 1,020	1,020	0,1 %
8	J = 1,037 bei 17°	1,015 1,013 1,013 1,013		
		1,014 1,013 1,014 1,014		
		1,015	1,014	0,2 %
9	J = 1,007 bei 19°	0,999 1,001 1,999 1,000		
		1,001 1,000 1,000 0,999		
		0,999 0,999 0,998	0,999	0,3 %
10	J = 1,0051 bei 16°	0,989 0,989 0,989 0,989		
		0,989 0,989	0,989	0,0 %
11	J = 1,0035 bei 17°	0,975 0,975 0,975 0,976	0,975	0,1 %
12	J = 1,0011 bei 16°	0,966 0,967 0,966 0,966		
		0,966 0,965 0,965	0,966	0,2 %
13	1 L. H_2O + 20 Tr. (1,250)	0,944 0,944 0,944	0,944	0,0 %
14	1 L. H_2O + 11 Tr. (1,250)	0,935 0,935 0,935 0,934		
		0,934 0,933 0,933 0,931		
		0,933 0,933	0,934	0,4 %
15	**1 L. H_2O + 6 Tr. (1,250)**	**0,932 0,932 0,932**	**0,932**	**0,0 %**
16	**1 L. H_2O + 2 Tr. (1,250)**	**0,920 0,920 0,920**	**0,920**	**0,0 %**
17	**1 L. H_2O + 1 Tr. (1,075)**	**0,897 0,899**	**0,898**	**0,2 %**

Tabelle IV.

Verdünnte Kupfersulfatlösung vom spec. Gewicht 1,0015 bei 16°.
(0,2 Gew. Th. $CuSO_4$ + 100 Gew. Th. H_2O.)

Fortl. Nr.	Charakter der Schwefelsäure	Elektromotorische Kraft Normalelement = 1		δ_m
		Einzelne Beobachtungen	Mittel	
1	Δ = 1,357 bei 17°	—	—	—
2	Δ = 1,266 bei 19°	1,037 1,038 1,037 1,037	1,037	0,1 %
3	Δ = 1,222 bei 16°	1,043 1,044 1,044 1,044	1,044	0,1 %
4	Δ = 1,186 bei 16°	1,048 1,048 1,049 1,049	1,049	0,1 %
5	Δ = 1,133 bei 16°	1,042 1,042 1,042 1,041		
		1,041	1,042	0,1 %
6	Δ = 1,075 bei 18°	1,033 1,034 1,033	1,033	0,1 %
7	Δ = 1,050 bei 16°	1,028 1,028 1,029	1,028	0,1 %
8	Δ = 1,037 bei 17°	1,019 1,020 1,019	1,019	0,1 %
9	Δ = 1,007 bei 19°	1,004 1,004 1,004 1,005		
		1,005	1,004	0,1 %
10	Δ = 1,0051 bei 16°	0,994 0,994 0,994	0,994	0,0 %
11	Δ = 1,0035 bei 17°	0,976 0,976 0,976	0,976	0,0 %
12	Δ = 1,0011 bei 18°	0,965 0,965 0,966 0,965		
		0,965	0,965	0,1 %
13	1 L. H_2O + 20 Tr. (1,250)	0,938 0,936 0,936	0,937	0,2 %
14	1 L. H_2O + 11 Tr. (1,250)	0,931 0,931	0,931	0,0 %
15	1 L. H_2O + 6 Tr. (1,250)	0,926 0,926	0,926	0,0 %
16	1 L. H_2O + 2 Tr. (1,250)	0,915 0,915 0,915	0,915	0,0 %
17	1 L. H_2O + 1 Tr. (1,075)	—	—	—

Um die in den Tabellen I bis IV niedergelegten Beobachtungen von einem gemeinsamen Gesichtspunkte aus betrachten zu können, stelle ich die als Mittel für die elektromotorischen Kräfte gefundenen Resultate in folgender Tabelle übersichtlich zusammen.

Das Normalelement, dessen elektromotorische Kraft = 1 gesetzt ist, enthält Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,075 bei 18° C und concentrirten Kupfervitriol.

Tabelle V.

	Charakter der Schwefelsäure S	Concentrationsgrad der Kupfersulfatlösungen (Gew.-Th. Salz + 100 Gew.-Th. Wasser)			
		conc. V_1	10 : 100 V_2	0,6 : 100 V_3	0,2 : 100 V_4
S_1	$\Delta = 1{,}357$ bei 17°	0,978	0,991	1,020	—
S_2	$\Delta = 1{,}266$ bei 19°	0,996	1,008	1,027	1,037
S_3	$\Delta = 1{,}222$ bei 16°	1,003	1,015	1,033	1,044
S_4	$\Delta = 1{,}186$ bei 16°	**1,008**	**1,020**	**1,039**	**1,049**
S_5	$\Delta = 1{,}133$ bei 16°	1,005	1,017	1,033	1,042
S_6	$\Delta = 1{,}075$ bei 18°	**1,000**	1,011	1,024	1,033
S_7	$\Delta = 1{,}050$ bei 16°	0,997	1,006	1,020	1,028
S_8	$\Delta = 1{,}037$ bei 17°	0,992	1,000	1,014	1,019
S_9	$\Delta = 1{,}007$ bei 19°	0,979	0,987	0,999	1,004
S_{10}	$\Delta = 1{,}0051$ bei 16°	0,977	0,981	0,989	0,994
S_{11}	$\Delta = 1{,}0035$ bei 17°	0,972	0,973	0,975	0,976
S_{12}	$\Delta = 1{,}0011$ bei 16°	**0,966**	**0,965**	**0,966**	**0,965**
S_{13}	1 L. H_2O + 20 Tr. S. v. sp. G. 1,250	0,954	0,951	0,944	0,937
S_{14}	1 L. H_2O + 11 Tr. S. v. sp G 1,250	0,952	—	0,934	0,931
S_{15}	1 L. H_2O + 6 Tr. S. v. sp. G. 1,250	0,948	0,944	0,932	0,926
S_{16}	1 L. H_2O + 2 Tr. S. v. sp. G 1,250	**0,988**	**0,933**	**0,920**	**0,915**
S_{17}	1 L. H_2O + 1 Tr. S. v. sp. G 1,075	0,920	—	—	—

Als untere Grenze der elektromotorischen Kraft des Daniell'schen Elementes wähle ich die 16. Horizontalreihe; die in derselben aufgeführten vier Combinationen haben die Säure S_{16} (1 Liter + 2 Tropfen verdünnte Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,25) gemeinsam, unterscheiden sich aber durch den verschiedenen Procentgehalt (V_1, V_2, V_3, V_4) an Kupfersulfat.

Ich bezeichne der Reihe nach die freien Spannungen der genannten 4 Elemente mit

$$D_{16\cdot1}\ D_{16\cdot2}\ D_{16\cdot3}\ D_{16\cdot4},$$

wobei sich also der erstere Index auf die Säure, der

andere auf die Kupfersulfatlösung bezieht; dann ist

$$D_{16,1} = Zn|S_{16} + S_{16}|V_1 + V_1|Cu = 0{,}938\ D$$
$$D_{16,2} = Zn|S_{16} + S_{16}|V_2 + V_2|Cu = 0{,}933\ D$$
$$D_{16,3} = Zn|S_{16} + S_{16}|V_3 + V_3|Cu = 0{,}920\ D$$
$$D_{16,4} = Zn|S_{16} + S_{16}|V_4 + V_4|Cn = 0{,}915\ D.$$

Um nun den durch eine Verstärkung der Säure bedingten Zuwachs der elektromotorischen Kraft zu erhalten, brauche ich nur obige Werthe $D_{16,1}$, $D_{16,2}$, $D_{16,3}$, $D_{16,4}$ der Reihe nach von den in derselben Vertikalreihe aufgeführten Zahlen zu subtrahiren.

Nehme ich beispielsweise die 1. Vertikalreihe, dann ist

$$D_{1,1} - D_{16,1} = 0{,}978 - 0{,}938 = 0{,}040\ D$$
$$D_{2,1} - D_{16,1} = 0{,}996 - 0{,}938 = 0{,}058\ D$$
$$\cdot \quad \cdot \quad \cdot \quad \cdot$$
$$D_{15,1} - D_{16,1} = 0{,}948 - 0{,}938 = 0{,}010\ D;$$

für die 2. Vertikalreihe:

$$D_{1,2} - D_{16,2} = 0{,}991 - 0{,}933 = 0{,}058\ D$$
$$D_{2,2} - D_{16,2} = 1{,}008 - 0{,}933 = 0{,}075\ D$$

u. s. f.

Auf diese Weise entsteht das nachfolgende Schema, das uns die Zunahme der elektromotorischen Kraft in Tausendstel Einheiten veranschaulicht.

Tabelle VI.

	Schwefelsäure	Kupfersulfat conc. V_1	10 : 100 V_2	0,6 : 100 V_3	0,2 : 100 V_4
S_1	$J = 1{,}357$	40	58	100	—
S_2	$J = 1{,}266$	58	75	107	122
S_3	$J = 1{,}222$	65	82	113	129
S_4	$J = 1{,}186$	**70**	**87**	**119**	**134**
S_5	$J = 1{,}133$	67	84	113	127
S_6	$J = 1{,}075$	62	78	104	118
S_7	$J = 1{,}050$	59	73	100	113
S_8	$J = 1{,}037$	54	67	94	104
S_9	$J = 1{,}007$	41	54	79	89
S_{10}	$J = 1{,}0051$	39	48	69	79
S_{11}	$J = 1{,}0035$	34	40	55	61
S_{12}	$J = 1{,}0011$	28	32	46	50
S_{13}	20 Tropfen	16	18	24	22
S_{14}	11 „	14	—	14	16
S_{15}	6 „	10	11	12	11
S_{16}	2 „	0	0	0	0

Es zeigt sich somit, dass die aus Tabelle I gefolgerten Schlüsse auch dann noch ihre Giltigkeit haben, wenn an die Stelle einer concentrirten $CuSO_4$-Lösung irgend welche Verdünnung dieses Salzes tritt:

Die elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes

$$Zn,\ H_2SO_4,\ CuSO_4,\ Cu$$

nimmt mit dem Procentgehalt der Säure zu; sie

erreicht ein Maximum, das bei Anwendung concentrirter oder verdünnter Kupfervitriollösungen an der gleichen Stelle, nämlich für 25 bis 30%ige Schwefelsäure eintritt; bei weiterem Gehalt an Schwefelsäurehydrat nimmt die freie Spannung wieder ab.

Die Erhöhung der elektromotorischen Kraft vollzieht sich jedoch für die verschiedenen Concentrationsgrade des $CuSO_4$ nicht in dem gleichen Verhältnisse. Es ist ja

$$D_{4,1} - D_{16,1} = 0{,}070\ D$$
$$D_{4,2} - D_{16,2} = 0{,}087\ D$$
$$D_{4,3} - D_{16,3} = 0{,}119\ D$$
$$D_{4,4} - D_{16,4} = 0{,}134\ D, \text{ und}$$

$$D_{16,1} : D_{4,1} = 1000 : 1075$$
$$D_{16,2} : D_{4,2} = 1000 : 1093$$
$$D_{16,3} : D_{4,3} = 1000 : 1130$$
$$D_{16,4} : D_{4,4} = 1000 : 1146,$$

d. h. der Zuwachs wird um so bedeutender, je verdünnter die $CuSO_4$-Lösung genommen wird, und er ist am grössten, wenn das Kupfer von reinem Wasser umgeben ist. Diess ergibt sich aus nachfolgender Zusammenstellung über die

elektromotorische Kraft der Combination *Zn*, H_2SO_4, H_2O, *Cu* für verschiedenprocentige H_2SO_4-Lösungen.

Tabelle VII.

$A = 1{,}075$	$A = 1{,}050$	$A = 1{,}037$	$A = 1{,}007$	$A = 1{,}0051$	$A = 1{,}0035$	$A = 1{,}0011$	1 Liter H_2O + 15 Tropfen H_2SO_4 (1,25)	1 Liter H_2O + 11 Tropfen	1 Liter H_2O + 6 Tropfen	1 Liter H_2O + 2 Tropfen	1 Liter H_2O + 1 Tropfen (1,075)
S_6	S_7	S_8	S_9	S_{10}	S_{11}	S_{12}	—	S_{14}	S_{15}	S_{16}	S_{17}
1,076	1,069	1,058	1,039	—	1,019	1,004	0,973	0,956	0,944	0,907	0,874

Bezeichne ich das Element mit der Säure 16 und destillirtem Wasser mit $D_{16,0}$, das Element mit S_6 und H_2O mit $D_{6,0}$, so berechnet sich das Verhältniss

$$D_{16,0} : D_{6,0} = 1000 : 1231,$$

während

$$D_{16,4} : D_{6,4} = 1000 : 1129$$
$$D_{16,3} : D_{6,3} = 1000 : 1113$$
$$D_{16,2} : D_{6,2} = 1000 : 1084$$
$$D_{16,1} : D_{6,1} = 1000 : 1064.$$

Die Beobachtung der Potentialdifferenz derjenigen Combinationen, in denen das Kupfer von H_2O umgeben ist, hat mit der grössten Vorsicht zu geschehen; sobald nur eine Spur Schwefelsäure mit dem Wasser sich vermischt hat, sinkt sofort die elektromotorische Kraft. Ich vermuthe daher, dass die oben gegebenen Zahlen namentlich für die stärkeren Säuren zu klein ausgefallen sind Die erhebliche Veränderung, die der Zusatz einer Spur H_2SO_4 zu destillirtem Wasser hervorruft, constatirt auch Fromme[12]) gelegentlich einer Untersuchung über den Einfluss der Concentration auf die elektromotorische Kraft des Elementes Zn, H_2SO_4, Cu. Fromme bringt einen Zinkcylinder in verdünnte Schwefelsäure, einen Kupferdraht in destillirtes Wasser und verbindet beide Flüssigkeiten durch einen capillar ausgezogenen, ebenfalls mit verdünnter Säure gefüllten Heber. Während nun die Potentialdifferenz dieser Combination, d. h.

$$Zn|H_2SO_4 + H_2SO_4|H_2O + H_2O|Cu = 1{,}095$$

in der von Fromme gewählten Einheit beträgt, sinkt dieselbe sofort auf 1,016, wenn auch nur die minimalste Menge Säure dem Wasser zugesetzt wird.

12) Fromme, Wiedem. Ann. 1881; XII, p. 418 ff.

§ 4. Ueber die Abhängigkeit der elektromotorischen Kraft des Daniell'schen Elementes von dem Concentrationsgrade der Kupfersulfatlösung.

Ein Blick auf die in Tabelle V gegebene Zusammenstellung sämmtlicher Resultate überzeugt uns sofort, dass Veränderungen der Kupfersulfatlösung bei gleichbleibender Schwefelsäure ganz eigenthümliche Verhältnisse hervorrufen.

Die 4. Horizontalreihe enthält die numerischen Werthe der elektromotorischen Kräfte in den 4 Combinationen

$$D_{4,1}\ D_{4,2}\ D_{4,3}\ D_{4,4},$$

in welchen die Säure S_4 die gleiche, dagegen der Kupfervitriol verschieden ist.

Da

$$D_{4,1} < D_{4,2} < D_{4,3} < D_{4,4},$$

so ergibt sich für diese Reihe eine Erhöhung der Potentialdifferenz mit Verdünnung der Kupfersulfatlösung; dagegen zeigt die 12. Horizontalreihe die Beziehung

$$D_{12,1} = D_{12,2} = D_{12,3} = D_{12,4},$$

d. h. keine durch Concentrationsunterschiede im $CuSO_4$ bedingte Aenderung, und Reihe 16 eine Abnahme der elektromotorische Kraft mit Verdünnung des Kupfersulfats:

$$D_{16,1} > D_{16,2} > D_{16,3} > D_{16,4}.$$

Die nachfolgende Tabelle soll uns nun einen Gesammtüberblick über den Einfluss des Concentrationsgrades der $CuSO_4$-Lösung verschaffen, zu welchem Zwecke das erste Glied jeder Horizontalreihe von den darauffolgenden Zahlen der Reihe nach subtrahirt wurde:

$$D_{1,2} - D_{1,1} = 0{,}991 - 0{,}978 = 0{,}013\ D$$
$$D_{1,3} - D_{1,1} = 1{,}020 - 0{,}978 = 0{,}042\ D$$
$$D_{1,4} - D_{1,1} = \quad . \quad . \quad . \quad . \quad .$$

Tabelle VIII.

	Schwefelsäure	Kupfersulfat			
		conc.	10 : 100	0,6 : 100	0,2 : 100
		V_1	V_2	V_3	V_4
S_1	Δ = 1,357	0	+ 13	+ 42	
S_2	Δ = 1,266	0	+ 12	+ 31	+ 41
S_3	Δ = 1,222	0	+ 12	+ 30	+ 41
S_4	Δ = 1,186	0	+ 12	+ 31	+ 41
S_5	Δ = 1,133	0	+ 12	+ 28	+ 37
S_6	Δ = 1,075	0	+ 11	+ 24	+ 33
S_7	Δ = 1,050	0	+ 9	+ 23	+ 31
S_8	Δ = 1,037	0	+ 8	+ 22	+ 27
S_9	Δ = 1,007	0	+ 8	+ 20	+ 25
S_{10}	Δ = 1,0051	0	+ 4	+ 12	+ 17
S_{11}	Δ = 1,0035	0	+ 1	+ 2	+ 4
S_{12}	Δ = 1,0011	0	− 1	± 0	− 1
S_{13}	20 Tropfen	0	− 3	− 10	− 17
S_{14}	11 „	0		− 18	− 21
S_{15}	6 „	0	− 4	− 16	− 22
S_{16}	2 „	0	− 5	− 18	− 23

Während also bei Anwendung stärkerer Säuren die freie Spannung im Daniell'schen Element um so grösser wird, je verdünnter die Kupfersulfatlösung, zeigt sich bei Anwendung sehr schwacher Säuren eine Abnahme der elektromotorischen Kraft mit zunehmender Verdünnung. Der Uebergang von dem einen in das andere Extrem erfolgt allmählich; d. h. der Zuwachs wird nach und nach kleiner und geht durch Null hindurch in's Negative.

Dabei erfolgt der Durchgang durch den Nullpunkt für die vier $CuSO_4$-Lösungen fast gleichzeitig; mit andern Worten: es existirt ein Concentrationsgrad der Säure, für welchen ein Daniell'sches Element die gleiche Spannung liefert, mag der $CuSO_4$ concentrirt oder irgendwie verdünnt sein.

Die betreffende Schwefelsäurelösung hat das specifische Gewicht **1,0011** bei 16° und ist zusammengesetzt aus 750 ccm H_2O und 100 ccm verdünnter H_2SO_4 vom spec. Gewicht 1,007.

Unter dieser Grenze nimmt die elektromotorische Kraft mit zunehmender Verdünnung um so rascher ab, je mehr sich die Schwefelsäure dem Wasser nähert.

Dieses charakteristische Verhalten lässt vermuthen, dass bei der Aenderung der elektromotorischen Kraft, bedingt durch die Concentration der Flüssigkeiten, nicht nur die Grenze zwischen den Metallen und den Flüssigkeiten, sondern auch die an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten selbst auftretenden Potentialdifferenzen von wesentlichem Einflusse seien.

Es lässt sich dies übrigens direkt beweisen, indem man die in den Tabellen VI und VIII gebildeten Zahlen durch die entsprechenden Spannungsdifferenzen ausdrückt. Wir entnehmen z. B der 4. Horizontalreihe in Tabelle VI:

$$D_{4,1} - D_{16,1} = \{Zn|S_4 + S_4|V_1 + V_1|Cu\} - \{Zn|S_{16} + S_{16}|V_1 + V_1|Cu\}, \text{ d. i.}$$

$$D_{4,1} - D_{16,1} = Zn|S_4 + S_4|V_1 + V_1|S_{16} + S_{16}|Zn = 0{,}070\ D$$
$$D_{4,2} - D_{16,2} = Zn|S_4 + S_4|V_2 + V_2|S_{16} + S_{16}|Zn = 0{,}087\ D$$
$$D_{4,3} - D_{16,3} = Zn|S_4 + S_4|V_3 + V_3|S_{16} + S_{16}|Zn = 0{,}119\ D$$
$$D_{4,4} - D_{16,4} = Zn|S_4 + S_4|V_4 + V_4|S_{16} + S_{16}|Zn = 0{,}134\ D.$$

Da in diesen vier Combinationen je die ersten und letzten Glieder identisch sind, so folgt, dass die Summe der beiden mittleren Glieder, bez.

$$S_4|V_1 + V_1|S_{16}$$
$$S_4|V_2 + V_2|S_{16}$$
$$S_4|V_3 + V_3|S_{16}$$
$$S_4|V_4 + V_4|S_{16}$$

eine mit dem Concentrationsgrade des Kupfervitriols variable Grösse ist, etwa

$$S_4|V + V|S_{16} = S_4|S_{16} \pm f(V),$$

und allgemein

$$S_a|V + V|S_b = S_a|S_b \pm f(V) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad I.$$

Ferner ist mit Bezugnahme auf die 4., 12. und 16. Horizontalreihe der Tabelle VIII

$$D_{4,4} - D_{4,1} = Cu|V_1 + V_1|S_4 + S_4|V_4 + V_4|Cu = +0{,}041\,D$$
$$D_{12,4} - D_{12,1} = Cu|V_1 + V_1|S_{12} + S_{12}|V_4 + V_4|Cu = -0{,}001\,D$$
$$D_{16,4} - D_{16,1} = Cu|V_1 + V_1|S_{16} + S_{16}|V_4 + V_4|Cu = -0{,}023\,D,$$

d. h.

$$V_a|S + S|V_b = V_a|V_b \pm \varphi(S) \quad . \quad . \quad . \quad . \quad II.$$

Ist aber die Differenz

$$S_a|V - S_b|V$$

abhängig von V und

$$V_a|S - V_b|S$$

abhängig von S, so sind auch die einzelnen Glieder

$$S_a|V,\ S_b|V,\ V_a|S,\ V_b|S$$

und allgemein die Potentialdifferenz $H_2SO_4|CuSO_4$ von dem Gehalte an Säurehydrat oder Kupfersulfat wesentlich beeinflusst, so dass die Gesammtänderungen der elektromotorischen Kraft des Daniell'schen Elementes mit der Concentration gerade durch die zwischen den Flüssigkeiten sich abspielenden Processe ein eigenthümliches Gepräge erhalten.

Bevor ich dazu schreite, aus diesen Thatsachen weitere Schlüsse zu ziehen, muss ich noch eine Reihe von Versuchen erwähnen, die für die Beurtheilung der eigenthümlichen Verhältnisse von Interesse sind.

Dieselben beziehen sich auf die Veränderungen der elektromotorischen Kräfte des Daniell'schen Elementes mit der Zeit.

Die Erzielung gleichmässiger Resultate bei Anwendung stärkerer Säuren und verdünnter Kupfervitriol-Lösungen ist an die Bedingung geknüpft, dass die Ermittlung des Effektes möglichst rasch vollzogen werde und dass für jede neue Messung sowohl die Flüssigkeiten als die Heber erneuert werden. Während nämlich diejenigen Combinationen, die eine gesättigte $CuSO_4$-Lösung enthalten, eine grosse Constanz auch bei längerer Zusammensetzung besitzen, nimmt die freie Spannung in jenen Elementen, die mit verdünnten Salzlösungen bereitet sind, mit der Zeit ziemlich rasch ab.

Ich kann natürlich unmöglich alle in dieser Richtung gemachten Beobachtungen hier aufzählen, sondern entnehme meinen Versuchsreihen nur etliche charakteristische Beispiele; bezüglich des Normalelements verweise ich übrigens auf § 2.

I. Element. S_3 (1,222) und V_1 (concentrirt).

frisch zusammengesetzt:			1,002 D
„		„	1,003 D
nach	20	Minuten:	1,003 D
„	60	„	1,000 D
„	90	„	1,000 D
„	120	„	1,002 D
„	150	„	1,002 D
frisch zusammengesetzt:			1,002 D.

NB. Wegen des hohen Concentrationsgrades der Säure wurde das Zink jedesmal erneuert.

II. Element. S_{12} (1,0011) und V_1 (concentrirt).

	frisch bereitet:		0,966 D
	„	„	0,966 D
nach	5	Minuten:	0,968 D
„	10	„	0,966 D
„	20	„	0,966 D
„	40	„	0,968 D
„	60	„	0,968 D
„	70	„	0,966 D
„	80	„	0,966 D
„	200	„	0,966 D.

III. Element. S_3 (1,222) und V_3 (0,6 : 100).

frisch zusammengesetzt:			1,034 D
„		„	1,034 D
nach	5	Minuten:	1,033 D
„	30	„	1,017 D
„	80	„	1,017 D.

IV. Element. S_6 (1,075) und V_3 (0,6 : 100).

		Normal:	1,024 D
nach	10	Minuten:	1,021 D
„	20	„	1,021 D
„	30	„	1,019 D
„	90	„	1,018 D
„	100	„	1,014 D
„	150	„	1,009 D
„	160	„	1,009 D
„	200	„	1,003 D.

Die Abnahme in Folge längerer Zusammensetzung der Elemente erfolgt um so schneller, je verdünnter die Kupfersulfatlösung und je stärker die Säure genommen wird.

Dieser Umstand in Verbindung mit den früher angeführten Thatsachen, dass erstens die durch Concentration der Säure veranlasste Zunahme der freien Spannung um so beträchtlicher wird, je verdünnter die Kupfersulfatlösung; dass zweitens bei Anwendung nicht allzuschwacher Säuren ein Element mit verdünntem Kupfervitriol, bez. Wasser einen grösseren Effekt liefert, als ein Element mit gesättigter Salzlösung, legt den Gedanken nahe, es möchte die Potentialdifferenz $H_2SO_4|CuSO_4$ selbst um so bedeutender sich gestalten, je grösser die Verdünnung von $CuSO_4$ und je reicher die Säure an Schwefelsäurehydrat ist. Nun scheinen ferner an der Grenze zwischen H_2SO_4 und verdünnten $CuSO_4$-Lösungen sich Wärmeprocesse zu vollziehen, die in ihrem Verlaufe Analogien mit der eben vermutheten Veränderung der Potentialdifferenz $H_2SO_4|CuSO_4$ darbieten müssten.

Wenn eine Säurelösung durch Zusatz von Wasser noch weitere Verdünnung erfährt, so wird hiedurch eine bestimmte Wärmemenge frei.

Trifft mit demselben Concentrationsgrade der Schwefelsäure eine verdünnte Kupfersulfatlösung zusammen, so ist es höchst wahrscheinlich, dass letztere einen Theil ihres Wassers zur weiteren Verdünnung der Säure abgibt. Ist nun auch zunächst mit der Abgabe von Wasser ein Wärmeverbrauch verbunden, so wird in zweiter Linie durch Verdünnung der ursprünglich gegebenen Säure Wärme erzeugt und jedenfalls eine Menge, die an Grösse das gebundene Wärmequantum überwiegt. Die so frei werdende Wärme muss aber um so beträchtlicher ausfallen, je mehr die $CuSO_4$-Lösung sich dem Charakter reinen Wassers nähert und je concentrirter die Schwefelsäure genommen wird.

Sucht man in diesen Wärmetönungen die Ursache der Erhöhung der freien Spannung, dann finden die im Daniell'-

schen Elemente beobachteten Erscheinungen eine einfache Erklärung.

Bleiben H_2SO_4 und $CuSO_4$ längere Zeit in Berührung, so ist ein Uebergang von Säure in Kupfersulfat unvermeidlich. Dadurch erhält aber die verdünnte Kupfersulfatlösung einen sauren Charakter, und die ursprünglich gegebene Wärmequelle wird wesentlich beeinträchtigt; d. h. es müsste nach obiger Hypothese die elektromotorische Kraft sofort abnehmen, was auch mit der Erfahrung übereinstimmt. Die minimalste Spur Schwefelsäure, die dem das Kupfer umgebenden Wasser oder verdünntem $CuSO_4$ zugesetzt wird, bewirkt ein rasches Sinken der freien Spannung.

Wie weit diese Schlüsse Berechtigung haben, lässt sich allerdings erst dann entscheiden, wenn die zwischen Schwefelsäure und Kupfersulfat statthabenden Wärmetönungen calorimetrisch ermittelt sind; doch kann man sich leicht durch den Versuch überzeugen, dass beim Vermischen von Schwefelsäure und verdünntem Kupfervitriol Temperaturerhöhungen eintreten.

§ 5. Ueber das Verhältniss des Normalelementes zu anderen praktischen Einheiten.

I. Das meinen Messungen als Einheit zu Grunde gelegte Normalelement besitzt eine wesentlich höhere elektromotorische Kraft als der gewöhnliche Daniell'sche Becher, in welchem die beiden Flüssigkeiten durch ein Thondiaphragma geschieden sind. Diese Verschiedenheit kann zunächst in der Anwendung eines Thoncylinders, aber auch in einer verschiedenartigen Beschaffenheit der käuflichen Metalle gegenüber dem von mir gebrauchten chemisch reinen Stangenzink und Kupferdraht begründet sein. Um Beides scharf auseinander zu halten, stellte ich zunächst eine Reihe von Elementen her, in denen ich die Metalle meines Normal-

elementes beibehielt; anstatt aber die beiden Lösungen (concentrirter Kupfervitriol und verdünnte Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,075) durch einen Heber zu verbinden, trennte ich beide durch Thoncylinder, die Tage lang in destillirtem Wasser gelegen und mehrere Stunden vor dem Gebrauche in verdünnte Säure gestellt worden waren. Nach jeder Beobachtung wurden die Metalle aus den Flüssigkeiten entfernt, um eine Aenderung der elektromotorischen Kraft durch Oberflächenänderung der Metalle vollständig auszuschliessen. Während nun in den ersten Minuten die Ablenkungen der Elektrometernadel genau den Werth des Normalelementes ergaben, zeigte sich, nachdem das Diaphragma 20 Minuten in den Flüssigkeiten geblieben war, bereits eine Abnahme der elektromotorischen Kraft von 1 %, nach 2 Stunden von 1,5%, nach 9 Stunden von 3%.

In der gleichen Zeit ändert das Normalelement unter sonst gleichen Umständen sich nicht merklich, so dass also die geringere freie Spannung im gewöhnlichen Daniell'schen Elemente theilweise aus dem Gebrauche des porösen Cylinders sich erklärt.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde der chemisch reine Kupferdraht durch einen Cylinder von Kupferblech ersetzt; dieser Austausch bewirkte keine wesentliche Aenderung. Als aber endlich auch noch das chemisch reine Zink gegen einen sorgfältig amalgamirten Zinkcylinder ausgewechselt wurde, zeigte der Ausschlag am Elektrometer einen plötzlichen Abfall der elektromotorischen Kraft. Wenn man dann umgekehrt den Zinkcylinder durch chemisch reines Zink ersetzte, stieg die freie Spannung sofort wieder um mehrere Procent. Hiemit ist der Beweis geliefert, dass das gewöhnliche amalgamirte Zink, wie es zu Zinkcylindern verarbeitet wird, in verdünnter Schwefelsäure sich anders verhält, als das chemisch reine, sei es nun, dass Verunreinigungen des ersteren durch Blei, Arsen, Antimon u. dgl.

hieran die Schuld tragen, oder dass das Amalgamiren einer grösseren Fläche nicht so vollständig gelingt, als bei einem etwa 4 mm dicken Stabe.

Als Maximalbetrag für die elektromotorische Kraft des gewöhnlichen Daniell'schen Elementes erhielt ich den Werth 0,955 in Einheiten meines Normalelementes, in den meisten Fällen jedoch nur Zahlen von 0,94 bis 0,92.

II. In England wird als praktische Einheit vielfach das Element von Latimer Clark angewandt, eine Combination von äusserst constanter elektromotorischer Kraft. Dasselbe besitzt als positiven Pol reines Quecksilber, bedeckt mit einem durch Kochen von Quecksilbersulfat (Hg_2SO_4) in einer concentrirten Zinksulfatlösung erhaltenen Teige, und als negativen Pol chemisch reines amalgamirtes Zink, welches in den Brei taucht. Der Contact mit dem Quecksilber wird durch einen Platindraht hergestellt.

Die elektromotorische Kraft dieses Elementes, gemessen bei 15,5° C, beträgt nach Clark

1,457 Volts,

d. i. in absolutem Masse

$$1{,}457 \times 10^8 \, c^{\frac{1}{2}} \, g^{\frac{1}{2}} \, s^{-2}.$$

Kennt man also das Verhältnis des von mir benützten Normalelementes zu dem Elemente von Clark, so lassen sich die früher gegebenen Zahlenreihen in Volts umrechnen und damit auf absolutes Mass zurückführen.

Zu diesem Zwecke stellte ich mehrere Elemente genau nach der Originalabhandlung[13]) zusammen und verglich dieselben

1) mit der von mir als „Normalelement" bezeichneten Combination:

13) Latimer Clark, Proceedings of the Royal Society of London. Vol. XX, p. 444—448.

amalg. chem. reines Zink in verd. H_2SO_4 v. spec. Gew. 1,075,
chem. reines Kupfer in conc. $CuSO_4$ v. spec. Gew. 1,097.

2) mit einem Daniell'schen Elemente:
amal. chem. reines Zink in conc. $ZnSO_4$ v. spec. Gew. 1,463,
chem. reines Kupfer in conc. $CuSO_4$ v. spec. Gew. 1,097.

Ablenkungen der Elektrometernadel in Doppelmillimetern.

Latimer Clark		Normalelement		Daniell mit $ZnSO_4$	
	t		t		t
I. 77,7	18°				
77,7	18°			56,5	18°
77,7	18°	63,8	18°	56,6	18°
77,6	18°3			56,6	18°
77,6	18°3				
77,6	18°3				
77,6	18°3	63,8	18°	56,5	17°9
77,6	18°3			56,6	18°
77,7	18°			56,5	18°
77,7	17°8				
II. 77,6	17°8	63,9	18°	56,6	18°
77,6	17°8			56,5	18°1
77,6	17°7			56,5	18°
77,6	17°7				
77,6	17°7				
77,6	18°				
77,7	18°3	63,8	17°9		
77,6	18°4				
77,7	18°3				
77,6	18°3	63,8	18°	56,5	18°
77,6	18°3			56,5	18°
III. 77,7	18°			56,5	18°
77,7	18°				
77,6	18°				
77,7	18°				
77,7	18°	63,9	18°		
Mittel: 77,65	18°	**63,83**	18°	**56,53**	18°

Die elektromotorischen Kräfte der drei Elemente stehen somit in dem Verhältnisse

$$1217 : 1000 : 886$$

für die Temperatur $t = 18^0$ C.

Während nun das Normalelement innerhalb geringer Temperaturschwankungen sich nicht ändert, zeigt das Clark'sche Element einen ziemlich hohen Temperaturcoëfficienten. Derselbe beziffert sich nach Clark als

0,06% Abnahme pro Centigrad Temp.-Erhöhung,

nach Helmholtz[14]) als

0,08% Abnahme pro Centigrad Temp.-Erhöhung,

nach eigenen Beobachtungen als

0,08% Abnahme pro Centigrad Temp.-Erhöhung.

Es ist somit die elektromotorische Kraft des L. Cl. Elementes, gemessen bei 15°5 C in Einheiten des Normalelementes = 1,219.

Hieraus berechnet sich dann die freie Spannung des Normalelements

$$\text{zu } 1{,}195 \text{ Volts} = 1{,}195 \cdot 10^8 \, c^{\frac{3}{2}} g^{\frac{1}{2}} s^{-2},$$

die des Elementes mit conc. Zink- und Kupfersulfatlösung

$$\text{zu } 1{,}059 \text{ Volts} = 1{,}059 \cdot 10^8 \, c^{\frac{3}{2}} g^{\frac{1}{2}} s^{-2}.$$

Für die gewöhnlichen Daniell'schen Elemente, welche Schwefelsäure und Kupfersulfat in gleicher Concentration wie das Normalelement, aber durch einen Thoncylinder geschieden, enthalten, in denen ferner die beiden Pole aus Cylindern von Zink und Kupferblech gebildet sind, erhält man auf Grund der vorhin gegebenen Zahlen

14) Helmholtz, Thermodynamik chemischer Vorgänge. Sitz.-Ber. der kgl. Akad. der Wiss. zu Berlin 1882.

im Maximum

1,14 Volts

in den meisten Fällen nur

1,13 bis 1,10 Volts und darunter.

III. In der Einleitung zu dieser Abhandlung habe ich auf die durch Concentrationsunterschiede bedingte Aenderung der freien Spannung in dem mit Zinksulfat construirten Daniell'schen Elemente hingewiesen. Zur Bestätigung der dort gegebenen Auseinandersetzungen führe ich die folgenden Versuchsreihen an.

Elektromotorische Kraft der Combination Zn, $ZnSO_4$, $CuSO_4$, Cu in Einheiten des Normalelementes.

$t = 18^0$.

Concentrirte Zinksulfatlösung L $\Delta = 1{,}463$ bei $19^0{,}7$		Verd. Zinksulfatlösung L' 0,5 G.-Th. Zinksulf. + 100 G.-Th. H_2O	
Kupfersulfatlös. V_1 = conc.	Kupfersulfatlös. V_2 ($\Delta = 1{,}004$)	Kupfersulfatlös. V_1 = conc.	Verd. Kupfersulfatlös. V_2 ($\Delta = 1{,}004$)
D_1	D_2	D'_1	D'_2
0,886	0,865	0,932	0,910
0,886	0,865	0,931	0,909
0,885	0,865	0,932	0,910
0,885	0,865	0,932	0,910
0,885		0,931	0,910
0,885		0,931	
0,884		0,932	
0,886			
0,886			
0,886			
0,886			
0,886			
0,886			
0,885			
0,885			
0,885			
0,886			
0,885			
0,886			
Mittel: 0,886 D	0,865 D	0,932 D	0,910 D

$$D_1 = 0{,}886\ D = 1{,}059 \text{ Volts.}$$
$$D_2 = 0{,}865\ D = 1{,}034 \text{ Volts.}$$
$$D'_1 = 0{,}932\ D = 1{,}114 \text{ Volts.}$$
$$D'_2 = 0{,}910\ D = 1{,}087 \text{ Volts.}$$
$$D_1 - D_2 = 0{,}021\ D.$$
$$D'_1 - D'_2 = 0{,}022\ D.$$

Enthalten zwei Elemente D_1 und D_2 die gleiche $ZnSO_4$-Lösung L, aber zwei verschiedenprocentige Kupfersulfatlösungen V_1 und V_2, so besitzt das Element D_2 mit der Verdünnung V_2 eine geringere elektromotorische Kraft als die Combination D_1 mit der concentrirten Lösung V_1; die Differenz

$$D_1 - D_2 = \mathrm{Cu}|V_2 + V_2|\mathrm{L} + \mathrm{L}|V_1 + V_1|\mathrm{Cu}$$

bleibt dabei constant, welches auch der Concentrationsgrad der Zinksulfatlösung L sei, und zwar ist

$$D_1 - D_2 = D'_1 - D'_2 = \ldots\ldots = Cu|V_2 + V_2|V_1 + V_1|Cu,$$

d. h. $V_2|L + L|V_1 = V_2|L' + L'|V_1 = \ldots\ldots = V_2|V_1$.

Ist z. B.

V_1 eine conc. Kupfervitriollösung,

V_2 eine Verdünnung vom spec. Gewicht 1,004,

so ist

$$D_1 - D_2 = 0{,}022\ D,$$

welches auch der Concentrationsgrad des Zinkvitriols in den beiden Elementen D_1 und D_2 sei. Diese Zahl stimmt zur Genüge mit dem in einer früheren Arbeit[15]) direkt und indirekt gefundenen Werthe

$$\mathrm{Cu}\Big|\underset{1{,}0038}{V_2} + V_2|V_1 + \underset{\text{conc.}}{V_1}\Big|\mathrm{Cu} = 0{,}023\ D$$

überein.

15) Sitz.-Ber. der kgl. b. Akademie d. Wiss. 1882, p. 9. Wiedem. Ann. 1882, XV, p. 396.

Anhang.

Die elektromotorische Kraft des Elementes Zink, Schwefelsäure, Kupfer.

Ich benützte die mannigfachen Verdünnungsgrade des Schwefelsäurehydrats, die mir für meine Untersuchungen über das Daniell'sche Element zu Gebote standen, gleichzeitig dazu, den Einfluss der Concentration auf die freie Spannung in der Combination

amalgamirtes Zink, Schwefelsäure, Kupfer

zu studieren. Mittlerweile hatte ich auch noch eine zweite Sorte chemisch reinen Kupferdrahtes aus der Hamburger Affinerie erhalten, der, in einer $CuSO_4$-Lösung, d. h. zur Construktion des Daniell'schen Elementes verwendet, durchweg die gleichen Resultate wie das früher erwähnte reine Kupfer liefert, dagegen in mehreren Concentrationsgraden der Schwefelsäure jenem gegenüber ein abweichendes Verhalten zeigt. Ich stelle die Beobachtungsresultate in folgender Tabelle übersichtlich zusammen und kennzeichne die mit dem Hamburger Kupfer erhaltenen Zahlen durch ein †.

Fortl. Nr.	Charakter der Schwefelsäure	Einzelne Beobachtungen Normalelement = 1.	Mittel
1	$A = 1{,}266$	0,906 0,906 0,906	0,906
2	$A = 1{,}252$	0,907 0,906 0,905 0,907 0,906	
		0,905	0,906
3	$A = 1{,}186$	0,907 0,907 0,905 0,904 0,904	
		0,907† 0,906†	0,906
4	$A = 1{,}133$	0,914 0,911 0,911 0,912 0,914	
		0,912	0,912
		0,933† 0,932† 0,930† 0,933†	0,933†

Fortl. Nr.	Charakter der Schwefelsäure	Einzelne Beobachtungen Normalelement = 1.	Mittel
5	$\Delta = 1{,}075$	0,913 0,913 0,913 0,912 0,914	
		0,915 0,912 0,912 0,913 0,915	
		0,916 0,915 0,913 0,913 0,913	
		0,913	0,914
		0,928 0,930 0,930	**0,929**
		0,933† 0,930† 0,932†	0,932†
6	$\Delta = 1{,}050$	0,924 0,924 0,924 0,923 0,923	
		0,924 0,924† 0,923†	0,924
7	$\Delta = 1{,}037$	0,922 0,922 0,921† 0,920† 0,921	
		0,921	0,921
8	$\Delta = 1{,}007$	0,917 0,920 0,919 0,919 0,917	
		0,919 0,919† 0,919† 0,919 0,919	0,919
9	$\Delta = 1{,}0035$	0,915 0,915 0,913	0,914
10	$\Delta = 1{,}0025$	0,908 0,907 0,906 0,907 0,906	
		0,907	0,907
11	$\Delta = 1{,}0011$	0,898 0,899 0,899 0,898 0,898	
		0,897 0,897	0,898
12	1 Liter H_2O + 20 Tr. H_2SO_4 vom spec. Gew. 1,25	0,883 0,884 0,884 0,883 0,885	
		0,884	0,884
13	1 Liter H_2O + 10 Tr. H_2SO_4 vom spec. Gew. 1,25	0,871 0,870 0,871 0,869 0,871	0,870
14	1 Liter H_2O + 5 Tr. H_2SO_4 vom spec. Gew. 1,25	0,863 0,863 0,865 0,865	0,864
15	1 Liter H_2O + 1 Tr. H_2SO_4 vom spec. Gew. 1,075	0,863 0,862 0,861 0,861 0 863	
		0,862	0,862
16	Aeusserste Verdünnung	0,856 0,856 0,856 0,853 0,854	
		0,854 0,851 0,854 0,853 0,851	
		0,854	0,854

Die elektromotorische Kraft amalg. Zink, Wasser, Kupfer konnte nicht ermittelt werden; auch das sorgfältigste Abwaschen des Zinks in destillirtem Wasser genügt nicht, die letzten Spuren der Amalgamsäure zu vertilgen, so dass jede neue Messung einen andern Werth ergibt.

Wie man aus obiger Zusammenstellung unmittelbar

erkennt, wächst die elektromotorische Kraft mit dem Gehalt an Säurehydrat anfangs rasch, dann langsamer und erreicht einen Maximalwerth, der im allgemeinen früher eintritt, als im Daniell'schen Elemente. Ferner variirt das Maximum mit verschiedenen Kupfersorten, ein Umstand, der auf eine Oberflächenänderung des Kupfers in stärkeren Säuregraden schliessen lässt.

Ist das specifische Gewicht der Schwefelsäure $= 1{,}050$, so liefern beiderlei Kupfer die Potentialdifferenz 0,924 D; für $\Delta = 1{,}075$ zeigt das ältere Kupfer das Maximum $= 0{,}929$ D, meist jedoch nur 0,914 D, während die Hamburger Sorte erst in der Säure vom specifischen Gewicht 1,133 den Maximalbetrag $= 0{,}933$ D liefert. Stärkere Säuren lassen in dem Verhalten der verschiedenen Kupferdrähte einen Unterschied nicht mehr erkennen.

Addirt man zu der Potentialdifferenz

$$Zn|H_2SO_4 + H_2SO_4|Cu = a$$

diejenige der Combination

$$Cu|H_2SO_4 + H_2SO_4|CuSO_4 + CuSO_4|Cu = b,$$

so resultirt die elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes

$$a + b = Zn|H_2SO_4 + H_2SO_4|CuSO_4 + CuSO_4|Cu.$$

Für Schwefelsäure vom specifischen Gewicht 1,075 und Kupfersulfat vom specifischen Gewicht 1,004 ist

$$a = 0{,}914 \text{ D}$$
$$b = 0{,}109\ D.^{16})$$

Somit $a + b = 1{,}023$ D, während die direkte Beobachtung 1,024 D ergibt.

16) Diese Zahl entstammt einer früheren Arbeit: Sitz.-Ber. der kgl. b. Akad. d. Wiss. 1882, p. 14. Wiedem. Ann. 1882, XV, p. 399.