

# Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

---

Band XI. Jahrgang 1881.

---

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1881.

~  
In Commission bei G. Franz.

Herr W. v. Beetz legte die Ergebnisse einer Untersuchung vor:

„Ueber Spannungsdifferenzen zwischen sich berührenden Flüssigkeiten mit Berücksichtigung der Concentration, von Erasmus Kittler.“

Die an der Berührungsstelle zweier Flüssigkeiten auftretenden elektromotorischen Erregungen wurden schon vielfach zum Gegenstande eingehender Untersuchungen gemacht. Die Anordnung der hierauf bezüglichen Versuche in den Arbeiten von Fechner<sup>1)</sup>, Wild<sup>2)</sup>, L. Schmidt<sup>3)</sup>, E. du Bois-Reymond<sup>4)</sup>, Worm-Müller<sup>5)</sup> und Anderen ist im wesentlichen die von ersterem Forscher angegebene. Von vier Gefässen A, B, C, D, die durch Heber in leitende Verbindung gebracht werden können, sind die beiden äusseren A und D mit der gleichen Flüssigkeit F, die inneren B und C mit zwei verschiedenen Flüssigkeiten  $F_1$  und  $F_2$  gefüllt. In die Becher A und D tauchen gleiche Metallplatten, zu welchen die Enden eines Galvanometerdrahts

---

1) Fechner, Pogg. Ann. Bd. 48, p. 1 u. 225. 1839.

2) Wild, Pogg. Ann. Bd. 103, p. 353. 1858.

3) Schmidt, Pogg. Ann. Bd. 109, p. 106. 1860.

4) E. du Bois-Reymond, Reichert's und E. du Bois-Reymond's Archiv, 1867, p. 453.

5) Worm-Müller, Pogg. Ann. Bd. 140, p. 114 u. 380. 1870.

führen. Tritt nun ein Strom ein, so folgt, dass die Flüssigkeiten  $F$ ,  $F_1$  und  $F_2$  elektromotorisch auf einander wirken und gleichzeitig, dass sie sich nicht in eine Spannungsreihe ordnen; bleibt dagegen die Elektrizität im Gleichgewicht, so sind entweder keine Spannungsdifferenzen vorhanden, oder dieselben befolgen das Volta'sche Spannungsgesetz.

Die Entscheidung darüber, wie sich Flüssigkeiten zum Spannungsgesetze verhalten, kann noch in anderer Weise geführt werden.

Es seien  $F_1$ ,  $F_2$ ,  $F_3$  drei verschiedene Flüssigkeiten, die zu je zweien mit dem Metalle  $M$  in Verbindung gebracht, die elektromotorischen Kräfte bez.  $a$ ,  $b$ ,  $c$  ergeben, d. i.

$$M|F_1 + F_1|F_3 + F_3|M = a,$$

$$M|F_2 + F_2|F_3 + F_3|M = b,$$

$$M|F_1 + F_1|F_2 + F_2|M = c;$$

zeigt nun der Versuch, dass  $a - b = c$ , so befolgen  $F_1$ ,  $F_2$  und  $F_3$  untereinander das Spannungsgesetz. Man hat ja in diesem Falle

$$a - b = M|F_1 + F_1|F_3 + F_3|F_2 + F_2|M$$

$$= c = M|F_1 + F_1|F_2 + F_2|M,$$

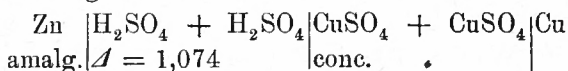
$$\text{d. i. } F_1|F_3 + F_3|F_2 = F_1|F_2.$$

Ist dagegen  $a - b$  von  $c$  verschieden, so lassen sich die drei Flüssigkeiten nicht in eine Spannungsreihe ordnen.

Diese Methode wurde von mir angewendet auf Lösungen von Chloriden, die zunächst unter sich, dann mit destillirtem Wasser, mit Kupfervitriollösung oder verdünnten Säuren in Berührung gebracht wurden.

Die elektromotorischen Kräfte der in Frage kommenden Combinationen wurden auf elektrometrischem Wege gemessen, indem man die am nicht abgeleiteten Pole auftretende freie Spannung mit der eines Daniell'schen Elements verglich. Als Messapparat hatte ich ein Cylinder-

Quadranten-Elektrometer von Edelmann<sup>1)</sup>, eine Modifikation des Thomson'schen Quadranten-Elektrometers. Zur raschen Herstellung und Unterbrechung der Leitungen benützte ich einen Schlüssel für elektrische Leitungen von W. v. Beetz<sup>2)</sup>. Die Ladung der Nadel erfolgte durch eine kleine Zambonische Säule, die sich Monate lang sehr constant erwies. Die Ablesung geschah mittels Spiegel, Fernrohr und Scala, welche in einer Entfernung von 3 m vom Elektrometer aufgestellt war. Der Scalenausschlag für ein Daniell'sches Element



belief sich im Mittel auf 90 — 91 Doppelmillimeter, sank im Minimum auf 89,0 herab und erreichte mit 92,0 sein Maximum.

Die angewandten Substanzen waren als „chemisch rein“ aus der Fabrik von Dr. F. Schnitzer und Comp. in München bezogen. Die wässerigen Lösungen der Chloride wurden in der Regel nach zehn verschiedenen Verhältnissen hergestellt, der Procentgehalt durch Wägung, das specifische Gewicht mit der Mohr'schen Wage ermittelt. Von den concentrirten Lösungen wurde nur das specifische Gewicht bestimmt, der Sättigungspunkt für die betreffende Temperatur aus anderen Angaben berechnet. Destillirtes Wasser, das ich in grossen Mengen theils zur Reinigung, theils zur Herstellung der Lösungen, theils auch zu Messungen verbrauchte, erwies sich in verschiedenen Bezügen als nicht vollständig gleich<sup>3)</sup>. Für zusammengehörige Versuche benützte ich daher immer Wasser einer Flasche, so rein ich

1) Edelmann, neuere Apparate für naturwissenschaftliche Schule und Forschung, p. 150. 1880.

2) v. Beetz, Sitzungsberichte der kgl. b. Akademie der Wissenschaften 1880, p. 451; Wiedemann's Ann. Bd. 10, p. 348, 1880.

3) Vgl. Quincke, Pogg. Ann. Bd. 153, p. 161. 1874.

es nur aus dem chemischen Laboratorium der technischen Hochschule bekommen konnte.

Eine Hauptschwierigkeit lag in der Herstellung gleicher Elektroden. Zu meinen ersten Versuchen verwendete ich Kohlenstäbe von Carré in Paris, die durch Kochen in destillirtem Wasser leicht so gleichmässig gemacht werden konnten, dass sie, mit Wasser in Berührung gebracht, keinen Potentialunterschied lieferten. Als ich jedoch später eine neue Sendung bezog, machte ich die Wahrnehmung, dass ich es mit anderem Material zu thun habe. Ich versuchte es hierauf mit Platinblechen, die in Salpetersäure, dann in Wasser ausgekocht und schliesslich ausgeglüht wurden<sup>1)</sup>, in den seltensten Fällen aber eine Gleichmässigkeit erlangten, wie ich sie für meine Versuche nöthig hatte. Gleich schlimme Erfahrungen machte ich mit Kupferblechen<sup>2)</sup>. Dagegen lieferten chemisch reine Silberbleche und Kupferdrähte (2,3 mm im Durchmesser) ein ziemlich leicht zu bearbeitendes Material, und es war mir in Folge dessen ermöglicht, eine Reihe von Versuchen sehr rasch hintereinander anzustellen. Die beiden letztgenannten Metalle wurden mit feinstem Smirgelpapier blank gerieben und darnach mit Alkohol oder Aether und endlich mit destillirtem Wasser so lange abgewaschen, bis die Prüfung in Wasser keinen Unterschied mehr zeigte. Hin und wieder verwendete ich auch chemisch reines Stangen-zink, das zu jeder Messung frisch amalgamirt wurde.

Die Flüssigkeiten waren getrennt in 6 cm hohen und 4,5 cm weiten Gläsern. Dieselben konnten durch Heber mit einander verbunden werden, die an den Enden mit Pergamentpapier geschlossen und bei allen Versuchen mit der specifisch leichteren Flüssigkeit gefüllt waren.

---

1) v. Beetz, Sitzungsberichte der kgl. b. Akademie der Wissenschaften 1880, p. 451.

2) Vgl. Wüllner, Pogg. Ann. Bd. 106, p. 462. 1859.

Ich betone ausdrücklich, dass für jede wiederholt angestellte Messung sowol die zu prüfenden Flüssigkeiten, wie die Heber, als auch die Elektroden erneuert wurden.

Vor und nach jeder Beobachtungsreihe wurde der Nadelausschlag für ein Daniell'sches Element ermittelt. Dabei war das Kupfer zur Erde abgeleitet, der Zinkpol mit dem Elektrometer in Verbindung. Die Richtung, in der bei dieser Anordnung die Nadel abgelenkt wurde, sei für sämtliche Messungen als positiv genommen. Der Heber, in diesem Falle mit verdünnter Schwefelsäure gefüllt, tauchte nur so lange in die beiden getrennt stehenden Gläser, bis 3 oder 5 Umkehrpunkte des Fadenkreuzes auf der Scala abgelesen waren; aus diesen wurde dann die Ruhelage der Nadel abgeleitet, — ein Verfahren, wie es fast ausschliesslich zur Anwendung kam.

Ich gebe die Resultate meiner Beobachtungen in Tabellen und will nur zur Erläuterung derselben etliche Versuche herausgreifen.

A)  $L_1, L_2, L_3$  sind drei Lösungen von Chlor-natrium, und zwar enthält

|       |       |               |      |    |     |         |         |
|-------|-------|---------------|------|----|-----|---------|---------|
| $L_1$ | 25,02 | Gewichtsteile | NaCl | in | 100 | Gew.-T. | Wasser, |
| $L_2$ | 5,09  | "             | "    | "  | "   | "       | "       |
| $L_3$ | 0,82  | "             | "    | "  | "   | "       | "       |

Die Beobachtung zeigte:

$$\begin{aligned} \text{Ag}|L_1 + L_1|L_3 + L_3|\text{Ag} &= a = 12,0, \quad (D = 100) \\ \text{Ag}|L_2 + L_2|L_3 + L_3|\text{Ag} &= b = 4,0, \\ \text{Ag}|L_1 + L_1|L_2 + L_2|\text{Ag} &= c = 7,9. \end{aligned}$$

Es ist somit  $a - b$  (8,0) sehr nahe der beobachteten Grösse  $c$  (7,9), d. h.

$$L_1|L_3 + L_3|L_2 = L_1|L_2 \dots \dots \dots I.$$

B)  $L_1$  ist eine gesättigte Chlornatriumlösung,  $L_2$  enthält 0,45 Gew.-T. NaCl in 100 Teilen Wasser (W). Aus der Beobachtungsreihe

$$\text{Ag}|L_1 + L_1|W + W|\text{Ag} = a_1 = 29,8,$$

$$\text{Ag}|L_2 + L_2|W + W|\text{Ag} = a_2 = 13,8,$$

$$\text{Ag}|L_1 + L_1|L_2 + L_2|\text{Ag} = c = 15,6$$

ergibt sich, dass die berechnete Zahl  $a_1 - a_2 = 16,0$  nahe übereinstimmt mit der direct gefundenen Grösse  $c = 15,6$ , d. h., dass die Beziehung stattfindet:

$$L_1|W + W|L_2 = L_1|L_2 \dots \dots \text{II.}$$

Es darf daher die Spannungsdifferenz

$$\text{Ag}|L_1 + L_1|L_2 + L_2|\text{Ag}$$

sich nicht ändern, wenn man die Lösungen  $L_1$  und  $L_2$  durch ein Wasserrohr verbindet, — ein Schluss, von dessen Richtigkeit man sich hier und in analogen Fällen zur Genüge überzeugte.

Tabellen zu A) und B).

### Chlornatrium.

Tabelle I. Specifische Gewichte<sup>1)</sup>.

| Anzahl der Gew.-T.<br>NaCl in 100 G.-T.<br>H <sub>2</sub> O | Spec. Gewicht der<br>Lösungen für t° | t    |
|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------|------|
| 0,105                                                       | 1,002                                | 17,3 |
| 0,45                                                        | —                                    | —    |
| 0,50                                                        | —                                    | —    |
| 0,82                                                        | 1,004                                | 24,3 |

1) Vgl. Gerlach, Salzlösungen; Fresenius, Zeitschrift für analyt. Chemie, VIII. Bd. p. 249. 1869.

F. Kohlrausch, Das elektr. Leitungsvermögen etc. Wiedemann's Ann. Bd. VI, p. 1 ff. 1879.

| Anzahl der Gew.-T.<br>NaCl in 100 G.-T.<br>H <sub>2</sub> O | Spec. Gewicht der<br>Lösungen für t° | t    |
|-------------------------------------------------------------|--------------------------------------|------|
| 2,14                                                        | 1,011                                | 18,8 |
| 5,07                                                        | 1,030                                | 18,8 |
| 5,09                                                        | 1,033                                | 24,3 |
| 10,02                                                       | 1,064                                | 18,6 |
| 10,07                                                       | 1,064                                | 24,3 |
| 15,39                                                       | 1,098                                | 18,7 |
| 19,95                                                       | 1,122                                | 18,7 |
| 25,02                                                       | 1,148                                | 24,3 |
| 30,00                                                       | 1,172                                | 18,9 |
| *) conc. (36,0)                                             |                                      | 18,2 |

Tabelle II.  $Ag|L_a + L_a|L_b + L_b|\bar{A}g = c^{**})$ .

$\bar{A}g$  = zur Erde abgeleitet.

Zn |  $H_2SO_4 + H_2SO_4$  |  $CuSO_4 + CuSO_4$  |  $\bar{Cu} = 100$ .  
 amal. |  $\Delta = 1,074$  | conc.

| Anzahl der Gew.-T. NaCl<br>in 100 G.-T. H <sub>2</sub> O |                | c     |               |                                 |
|----------------------------------------------------------|----------------|-------|---------------|---------------------------------|
| L <sub>a</sub>                                           | L <sub>b</sub> | beob. | berechnet als |                                 |
|                                                          |                |       | a — b         | a <sub>1</sub> — a <sub>2</sub> |
| conc.                                                    | 0,45           | —     | —             | 16,0                            |
| conc.                                                    | 0,50           | 15,6  | —             | —                               |
| 30,0                                                     | 0,50           | —     | —             | 14,2                            |
| 19,95                                                    | 0,50           | —     | —             | 11,7                            |

\*) Berechnet nach der Formel:  $k = 35,15 + 0,0477 t$ .

Wislicenus, anorg. Chemie, p. 124. 1877.

\*\*) Anmerkung: Nimmt man L<sub>b</sub> = 0,5 und die Verhältniszahlen L<sub>a</sub> = 2,14; 5,07; .... 36 als Abscissen, die entsprechenden Spannungen

| Anzahl der G.-T. NaCl<br>in 100 G.-T. H <sub>2</sub> O |                | c     |               |                                 |
|--------------------------------------------------------|----------------|-------|---------------|---------------------------------|
| L <sub>a</sub>                                         | L <sub>b</sub> | beob. | berechnet als |                                 |
|                                                        |                |       | a — b         | a <sub>1</sub> — a <sub>2</sub> |
| 15,39                                                  | 0,50           | —     | —             | 9,2                             |
| 10,02                                                  | 0,50           | —     | —             | 7,0                             |
| 5,07                                                   | 0,50           | —     | —             | 4,1                             |
| 2,14                                                   | 0,50           | —     | —             | 1,4                             |
| 25,02                                                  | 0,82           | 12,0  | —             | —                               |
| 10,07                                                  | 0,82           | 6,7   | —             | —                               |
| 5,09                                                   | 0,82           | 4,0   | —             | —                               |
| 25,02                                                  | 5,09           | 7,9   | 8,0           | —                               |
| 10,07                                                  | 5,09           | 2,5   | 2,7           | —                               |
| 25,02                                                  | 10,07          | 5,5   | 5,3; 5,4      | —                               |
| conc.                                                  | 15,39          | 5,6   | —             | 5,7                             |

Tabelle III.  $Cu|L_a + L_a|L_b + L_b|\overline{Cu} = c$ .

| Anzahl der Gew.-T. NaCl<br>in 100 G.-T. H <sub>2</sub> O |                | c     |                                 |
|----------------------------------------------------------|----------------|-------|---------------------------------|
| L <sub>a</sub>                                           | L <sub>b</sub> | beob. | berechnet als                   |
|                                                          |                |       | a <sub>1</sub> — a <sub>2</sub> |
| conc.                                                    | 0,45           | 16,4  | —                               |
| conc.                                                    | 0,50           | 16,3  | 15,9                            |
| 30,0                                                     | 0,50           | 14,6  | 14,2                            |
| 19,95                                                    | 0,50           | —     | 11,6                            |
| 15,39                                                    | 0,50           | —     | 8,7                             |
| 2,14                                                     | 0,50           | —     | 1,4                             |

$c = 1,4; 4,1; \dots 15,6$  als Ordinaten eines rechtwinkligen Coordinaten systems, so erhält man die in der beigegebenen Tafel gezeichnete Curve.

Die der ursprünglichen X-axe parallelen Axen beziehen sich auf

$$L_b = 0,82; 10,07; 15,39.$$

# Chlorkalium.

Tabelle I. Specifische Gewichte.

| Anzahl der Gew.-T. KCl<br>in 100 G.-T. H <sub>2</sub> O. | Spec. Gewicht<br>der Lösungen | t    |
|----------------------------------------------------------|-------------------------------|------|
| 0,10                                                     | 1,000                         | 19,7 |
| 0,50                                                     | 1,002                         | 19,3 |
| 0,56                                                     | 1,002                         | 17,3 |
| 0,696                                                    | 1,003                         | 20,1 |
| 1,01                                                     | 1,005                         | 19,7 |
| 2,02                                                     | 1,012                         | 18,6 |
| 4,88                                                     | 1,028                         | 20,1 |
| 4,96                                                     | 1,030                         | 18,5 |
| 10,06                                                    | 1,056                         | 20,1 |
| 10,27                                                    | 1,059                         | 18,8 |
| 19,97                                                    | 1,108                         | 19,5 |
| 24,98                                                    | 1,132                         | 23,5 |
| 25,00                                                    | 1,133                         | 20,1 |
| 29,99                                                    | 1,156                         | 23,5 |
| *) conc. (34,2)                                          | 1,177                         | 18,2 |

Da nun die auf diese secundären Axen bezogenen Ordinatenwerthe sich als Punkte der gezeichneten Curve anschliessen, dürfte damit die Gültigkeit des Spannungsgesetzes für die verschiedenen Chlornatrium-Lösungen deutlich veranschaulicht sein. — Aehnliche Curven erhält man auch für die übrigen Chloride.

\*) Berechnet aus der Gleichung:  $k = 29,23 + 0,2738 t$ .

Wislicenus, anorg. Chemie, p. 124. 1877.

Tabelle II.  $Ag|L_a + L_a|L_b + L_b|\overline{Ag} = c.$ 

| Anzahl der Gew.-T. KCl<br>in 100 G.-T. H <sub>2</sub> O |                | c     |               |                                 |
|---------------------------------------------------------|----------------|-------|---------------|---------------------------------|
| L <sub>a</sub>                                          | L <sub>b</sub> | beob. | berechnet als |                                 |
|                                                         |                |       | a — b         | a <sub>1</sub> — a <sub>2</sub> |
| 25,00                                                   | 0,70           | 12,9  | —             | —                               |
| 10,06                                                   | 0,70           | 6,7   | —             | —                               |
| 4,88                                                    | 0,70           | 4,7   | —             | —                               |
| 25,00                                                   | 4,88           | 7,6   | 8,2           | —                               |
| 10,06                                                   | 4,88           | 2,5   | 2,0           | —                               |
| 25,00                                                   | 10,06          | 6,5   | 6,2           | —                               |
| conc.                                                   | 0,10           | 20,3  | —             | 20,1                            |
| 30,00                                                   | 0,10           | 18,4  | —             | 18,8                            |
| 24,98                                                   | 0,10           | 16,4  | —             | —                               |
| 19,97                                                   | 0,10           | —     | —             | 13,7                            |
| 10,27                                                   | 0,10           | 10,4  | —             | 12,2                            |
| 9,83                                                    | 0,10           | —     | —             | 12,1                            |
| 4,96                                                    | 0,10           | 6,8   | —             | 7,0                             |
| 2,02                                                    | 0,10           | —     | —             | 4,8                             |
| 1,01                                                    | 0,10           | —     | —             | 2,1                             |
| 0,50                                                    | 0,10           | —     | —             | 1,1                             |
| conc.                                                   | 0,50           | 18,9  | —             | 19,0                            |
| 30,00                                                   | 4,96           | 11,3  | 11,6          | —                               |

Tabelle III.  $Cu|L_a + L_a|L_b + L_b|\overline{Cu} = c.$ 

| Anzahl der Gew.-T. KCl<br>in 100 G.-T. H <sub>2</sub> O. |                | c     |                                 |
|----------------------------------------------------------|----------------|-------|---------------------------------|
| L <sub>a</sub>                                           | L <sub>b</sub> | beob. | berechnet als                   |
|                                                          |                |       | a <sub>1</sub> — a <sub>2</sub> |
| conc.                                                    | 0,56           | 17,4  | —                               |
| conc.                                                    | 0,56           | 17,0  | —                               |
| conc.                                                    | 1,01           | —     | 14,9                            |
| 24,98                                                    | 1,01           | —     | 13,2                            |
| 9,83                                                     | 1,01           | —     | 7,4                             |

# Chlorammonium.

Tabelle I. Specifische Gewichte.

| Anzahl der G.-T. (NH <sub>4</sub> ) Cl<br>in 100 G.-T. H <sub>2</sub> O | Spec. Gewicht | t    |
|-------------------------------------------------------------------------|---------------|------|
| 0,106                                                                   | 1,001         | 17,2 |
| 0,79                                                                    | 1,002         | 19,1 |
| 2,02                                                                    | 1,005         | 17,4 |
| 5,05                                                                    | 1,013         | 19,1 |
| 10,05                                                                   | 1,026         | 19,1 |
| 10,12                                                                   | 1,028         | 17,4 |
| 20 (circa)                                                              | 1,047         | 17,3 |
| 25,01                                                                   | 1,056         | 19,1 |

Tabelle II.  $Ag|L_a + L_a|L_b + L_b|\overline{Ag} = c$ .

| Anzahl d. G.-T. (NH <sub>4</sub> ) Cl<br>in 100 G.-T. H <sub>2</sub> O |                | c     |               |                                 |
|------------------------------------------------------------------------|----------------|-------|---------------|---------------------------------|
| L <sub>a</sub>                                                         | L <sub>b</sub> | beob. | berechnet als |                                 |
|                                                                        |                |       | a — b         | a <sub>1</sub> — a <sub>2</sub> |
| 25,01                                                                  | 0,79           | 17,1  | —             | 17,4                            |
| 20 (circa)                                                             | 0,79           | —     | —             | 16,3                            |
| 10,05                                                                  | 0,79           | 11,4  | —             | 11,6                            |
| 5,05                                                                   | 0,79           | 7,2   | —             | 7,2                             |
| 2,02                                                                   | 0,79           | —     | —             | 3,8                             |
| 25,01                                                                  | 10,05          | 5,5   | 5,7           | —                               |

**Chlornickel.**

Tabelle I. Specifische Gewichte.

| Anzahl der Gew.-T. $\text{NiCl}_2$<br>in 100 G.-T. $\text{H}_2\text{O}$ | Spec. Gewicht<br>der Lösungen | t    |
|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------------|------|
| 0,66                                                                    | 1,003                         | 14,7 |
| 1,06                                                                    | 1,006                         | 14,6 |
| 2,22                                                                    | 1,012                         | 14,8 |
| 4,93                                                                    | 1,024                         | 15,2 |
| 10,02                                                                   | 1,047                         | 15,1 |
| 20,14                                                                   | 1,090                         | 14,8 |
| 85,30                                                                   | 1,276                         | 15,2 |
| 100,0                                                                   | 1,303*)                       | 14,8 |

Tabelle II.  $\text{Cu}|L_a + L_a|L_b + L_b|\text{Cu} = c.$ 

| Anzahl der G.-T. $\text{NiCl}_2$<br>in 100 G.-T. $\text{H}_2\text{O}$ |       | c     |               |             |
|-----------------------------------------------------------------------|-------|-------|---------------|-------------|
| $L_a$                                                                 | $L_b$ | beob. | berechnet als |             |
|                                                                       |       |       | a — b         | $a_1 - a_2$ |
| 100,0                                                                 | 0,66  | 8,8   | —             | —           |
| 85,30                                                                 | 0,66  | 8,7   | —             | —           |
| 20,14                                                                 | 0,66  | 5,7   | —             | —           |
| 4,93                                                                  | 0,66  | 3,9   | —             | —           |
| 2,22                                                                  | 0,66  | 3,2   | —             | —           |
| 1,06                                                                  | 0,66  | 0,4   | —             | —           |
| 85,30                                                                 | 1,06  | —     | 8,3           | 8,3         |
| 20,14                                                                 | 1,06  | —     | 5,3           | —           |
| 10,02                                                                 | 1,06  | —     | —             | 4,3         |

\*) Eine quantitative Bestimmung ergab in 2 ccm der Lösung 0,41 gr NiO.

Diesem entsprechen 0,711 gr wasserfreies Nickelchlorür ( $\text{NiCl}_2$ ) oder 1,301 gr wasserhaltiges Chlorür ( $\text{NiCl}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$ ).

C) Mit  $L$  und  $M$  bezeichne ich irgend zwei Lösungen von Chloriden verschiedener Metalle aus der Reihe  $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ ,  $\text{KCl}$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NiCl}_2$ ; es sei z. B.

$L$  die concentrirte Lösung von  $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ ,  
 $M$  „ „ „ „  $\text{NaCl}$ ,  
 $W$  destillirtes Wasser.

Aus den beiden Beobachtungen

$$\text{Ag}|L + L|W + W|\bar{\text{Ag}} = l = 35,2$$

$$\text{Ag}|M + M|W + W|\bar{\text{Ag}} = m = 29,8$$

ergibt sich durch Subtraction

$$l - m = \text{Ag}|L + L|W + W|M + M|\bar{\text{Ag}} = 5,4,$$

eine Grösse, die der beobachteten Zahl

$$c = \text{Ag}|L + L|M + M|\bar{\text{Ag}} = 4,9$$

nahe kommt.

Es ist daher

$$L|W + W|M = L|M \dots \dots \dots \text{III.}$$

$$\text{Ag} \left| \begin{array}{c} \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl} \\ \text{conc.} \end{array} \right| W + W \left| \bar{\text{Ag}} = 35,2$$

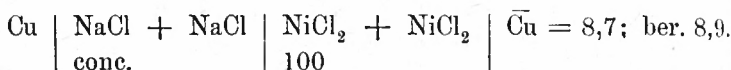
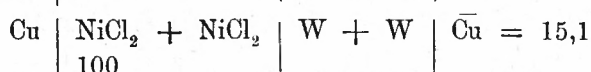
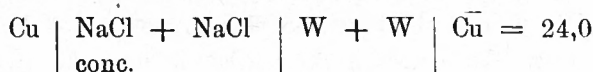
$$\text{Ag} \left| \begin{array}{c} \text{KCl} + \text{KCl} \\ \text{conc.} \end{array} \right| W + W \left| \bar{\text{Ag}} = 33,5$$

$$\text{Ag} \left| \begin{array}{c} \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl} \\ \text{conc} \end{array} \right| \begin{array}{c} \text{KCl} + \text{KCl} \\ \text{conc.} \end{array} \left| \bar{\text{Ag}} = 1,8; \text{ber. } 1,7.$$

$$\text{Ag} \left| \begin{array}{c} \text{NaCl} + \text{NaCl} \\ \text{conc.} \end{array} \right| W + W \left| \bar{\text{Ag}} = 29,8$$

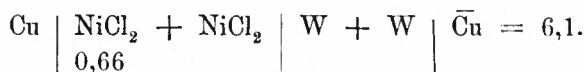
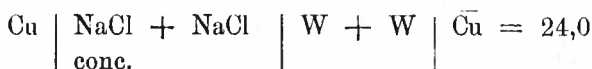
$$\text{Ag} \left| \begin{array}{c} \text{KCl} + \text{KCl} \\ 0,56 \end{array} \right| W + W \left| \bar{\text{Ag}} = 14,5$$

$$\text{Ag} \left| \begin{array}{c} \text{NaCl} + \text{NaCl} \\ \text{conc.} \end{array} \right| \begin{array}{c} \text{KCl} + \text{KCl} \\ 0,56 \end{array} \left| \bar{\text{Ag}} = 15,6; \text{ber. } 15,3.$$

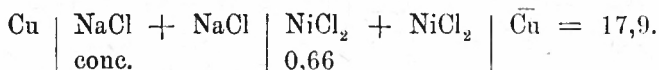


**D)** Um nun endlich noch zu zeigen, wie sich je 3 Lösungen der Chloride L, M, N gegenseitig verhalten, wurde zwischen 2 Lösungen L, M irgend eine Lösung des dritten Chlorids eingeschaltet.

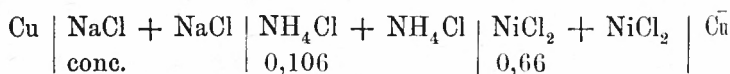
Es war



Hieraus berechnet sich nach Gleichung III

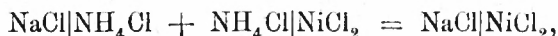


Wurde nun zur Verbindung der beiden genannten Lösungen ein Heber, gefüllt mit  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (0,106) angewendet, so erhielt man für die Combination

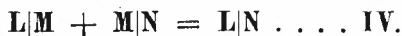


die Potentialdifferenz 18,2.

Es ist also sehr nahe



d. h.



E) Die Chloride in Berührung mit  $\text{CuSO}_4$ .

$$\text{Cu} \left| \begin{array}{c} \text{KCl} + \text{KCl} \\ \text{conc.} \end{array} \right| \text{Cu SO}_4 + \text{Cu SO}_4 \left| \begin{array}{c} \text{conc.} \\ \bar{\text{Cu}} \end{array} \right| = 34,1$$

$$\text{Cu} \left| \begin{array}{c} \text{KCl} + \text{KCl} \\ 0,56 \end{array} \right| \text{Cu SO}_4 + \text{Cu SO}_4 \left| \begin{array}{c} \text{conc.} \\ \bar{\text{Cu}} \end{array} \right| = 18,3$$

$$\text{Cu} \left| \begin{array}{cc} \text{KCl} + \text{KCl} \\ \text{conc.} \quad \text{conc.} \end{array} \right| \begin{array}{cc} \text{KCl} + \text{KCl} \\ 0,56 \quad 0,56 \end{array} \left| \begin{array}{c} \bar{\text{Cu}} \\ \text{ber. } 15,8 \end{array} \right| = 17,0$$

Daher annähernd

$$\text{L}_1 | \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 | \text{L}_2 = \text{L}_1 | \text{L}_2 \dots \text{V.}$$

Ferner

$$\text{Cu} \left| \begin{array}{c} \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl} \\ \text{conc.} \end{array} \right| \text{W} + \text{W} \left| \begin{array}{c} \bar{\text{Cu}} \\ \text{conc.} \end{array} \right| = 29,3$$

$$\text{Cu} \left| \begin{array}{c} \text{KCl} + \text{KCl} \\ \text{conc.} \end{array} \right| \text{W} + \text{W} \left| \begin{array}{c} \bar{\text{Cu}} \\ \text{conc.} \end{array} \right| = 28,4$$

$$\text{Cu} \left| \begin{array}{c} \text{NaCl} + \text{NaCl} \\ \text{conc.} \end{array} \right| \text{W} + \text{W} \left| \begin{array}{c} \bar{\text{Cu}} \\ \text{conc.} \end{array} \right| = 27,0$$

$$\text{Cu} \left| \begin{array}{c} \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl} \\ \text{conc.} \end{array} \right| \text{Cu SO}_4 + \text{Cu SO}_4 \left| \begin{array}{c} \bar{\text{Cu}} \\ \text{conc.} \end{array} \right| = 35,2$$

$$\text{Cu} \left| \begin{array}{c} \text{KCl} + \text{KCl} \\ \text{conc.} \end{array} \right| \text{Cu SO}_4 + \text{Cu SO}_4 \left| \begin{array}{c} \bar{\text{Cu}} \\ \text{conc.} \end{array} \right| = 34,1$$

$$\text{Cu} \left| \begin{array}{c} \text{NaCl} + \text{NaCl} \\ \text{conc.} \end{array} \right| \text{Cu SO}_4 + \text{Cu SO}_4 \left| \begin{array}{c} \bar{\text{Cu}} \\ \text{conc.} \end{array} \right| = 32,9$$

Hieraus

$$\left. \begin{array}{l} \text{Cu} | \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl} | \text{KCl} + \text{KCl} | \bar{\text{Cu}} = 0,9 = a; \\ \text{Cu} | \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl} | \text{NaCl} + \text{NaCl} | \bar{\text{Cu}} = 2,3 = b; \end{array} \right\} \text{und}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Cu} | \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl} | \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 | \text{KCl} + \text{KCl} | \bar{\text{Cu}} = 1,1 = a'; \\ \text{Cu} | \text{NH}_4\text{Cl} + \text{NH}_4\text{Cl} | \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 | \text{NaCl} + \text{NaCl} | \bar{\text{Cu}} = 2,3 = b'. \end{array} \right\}$$

d. h.  $a = a'$ ;  $b = b'$  oder

$$\text{L} | \text{Cu SO}_4 + \text{Cu SO}_4 | \text{M} = \text{L} | \text{M} \dots \text{VI.}$$

**F) Die Chloride in Berührung mit Säuren.**Tabelle I.  $Ag|L + L|H_2SO_4 + H_2SO_4|\overline{Ag} = e.$ 

| L          |                                                   | $H_2SO_4$<br>$\Delta$ | e    |
|------------|---------------------------------------------------|-----------------------|------|
| Salz       | Anzahl der Gew.-T. des Salzes in 100 G.-T. $H_2O$ |                       |      |
| $(NH_4)Cl$ | conc.                                             | 1,067                 | 29,4 |
|            | 0,79                                              | 1,067                 | 3,6  |
| KCl        | conc.                                             | 1,074                 | 29,7 |
|            | conc.                                             | 1,067                 | 28,9 |
|            | 30,0                                              | 1,067                 | 25,4 |
|            | 0,5                                               | 1,067                 | 1,4  |
| NaCl       | conc.                                             | 1,074                 | 29,6 |
|            | der Conc. nahe                                    | 1,067                 | 28,9 |
|            | 0,82                                              | 1,069                 | 0,0  |

Tabelle II.  $Ag|L + L|HCl + HCl|\overline{Ag} = e.$ 

| L        |                                        | HCl<br>$\Delta$ | e      |
|----------|----------------------------------------|-----------------|--------|
| Salz     | Anzahl der Gew.-T. in 100 G.-T. $H_2O$ |                 |        |
| $NH_4Cl$ | conc.                                  | 1,008           | 15,7   |
| KCl      | conc.                                  | 1,008           | 13,5   |
|          | 0,56                                   | 1,008           | — 9,5  |
| NaCl     | 0,45                                   | 1,008           | — 10,0 |

Tabelle III.  $Zn | L + L | S + S | \bar{Zn} = e.$   
*amalg.* | *amalg.*

| L    |                                                  | Säure                                  | e      |
|------|--------------------------------------------------|----------------------------------------|--------|
| Salz | Anzahl der Gew.-T.<br>in 100 T. H <sub>2</sub> O |                                        |        |
| KCl  | 24,98                                            | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1,067) | 0,9    |
|      | 0,70                                             | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (1,067) | — 15,0 |
| KCl  | 30,00                                            | HCl (1,008)                            | 0,6    |
|      | 0,50                                             | HCl (1,008)                            | — 17,5 |

Tabelle IV.  $Cu | L + L | H_2SO_4 + H_2SO_4 | \bar{Cu} = e.$

| L                  |                                                     | H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub><br>A | e     |
|--------------------|-----------------------------------------------------|-------------------------------------|-------|
| Salz               | Anzahl der Gew.-T.<br>in 100 G.-T. H <sub>2</sub> O |                                     |       |
| NH <sub>4</sub> Cl | conc.                                               | 1,074                               | 28,4  |
|                    | 0,11                                                | 1,074                               | — 0,4 |
| KCl                | conc.                                               | 1,074                               | 28,5  |
|                    | 0,56                                                | 1,074                               | 3,2   |
| NaCl               | conc.                                               | 1,074                               | 28,7  |
|                    | 0,11                                                | 1,074                               | 0,0   |
| NiCl <sub>2</sub>  | 100,0                                               | 1,074                               | 21,0  |
|                    | 0,66                                                | 1,074                               | 0,0   |

Tabelle V.  $Cu|L + L|HCl + HCl|\bar{Cu} = e$ .

| L        |                                           | HCl<br>$\Delta$ | e      |
|----------|-------------------------------------------|-----------------|--------|
| Salz     | Anzahl der Gew.-T.<br>in 100 G.-T. $H_2O$ |                 |        |
| $NH_4Cl$ | conc.                                     | 1,008           | 13,0   |
| KCl      | conc.                                     | 1,008           | 12,0   |
|          | 0,56                                      | 1,008           | — 9,6  |
| NaCl     | conc.                                     | 1,008           | 13,4   |
|          | 0,45                                      | 1,008           | — 8,9  |
| $NiCl_2$ | 100,0                                     | 1,008           | 36     |
|          | 0,66                                      | 1,008           | — 13,8 |

## Resultate.

Die unter A) bis F) angeführten Versuche liefern folgende Sätze:

1. Die wässerigen Lösungen der Chloride  $(NH_4)Cl$ , KCl, NaCl und  $NiCl_2$ , seien es verschiedenprocentige Lösungen eines Chlorids oder irgend welche Verdünnungen von Salzen verschiedener Metalle, befolgen sehr nahe das Volta'sche Spannungsgesetz <sup>1)</sup>.

2. Dasselbe gilt auch für die Chloride in Berührung mit destillirtem Wasser oder einer wässerigen Lösung von Kupfervitriol.

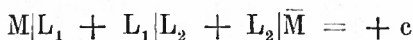
1) Vgl. L. Schmidt, Pogg. Ann. Bd. 109, p. 106. 1860.

3. Ist  $L_1$  die concentrirte Lösung,  $L_2$  eine verdünnte Lösung eines Chlorids aus der oben angeführten Reihe, so wird die Potentialdifferenz  $e$  der Combination



im allgemeinen um so grösser, je geringer die Löslichkeit des betr. Salzes ist.

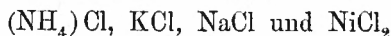
#### 4. Dem Potentialunterschiede



entspricht ein Strom in der Richtung von  $L_1$  zu  $L_2$ .

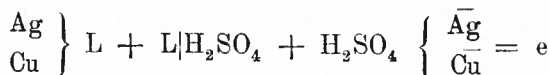
- a) Sind nun  $L_1$  und  $L_2$  Lösungen eines Chlorids,  $L_2$  die specifisch leichtere, so geht der Strom im Innern der Combination in der Richtung von der specifisch schwereren zur specifisch leichteren Salzlösung.
- b) Substituirt man für  $L_2$  destillirtes Wasser oder eine  $\text{CuSO}_4$ -Lösung, so erhält man einen Strom in der Richtung vom Chlorid zum Wasser, bez.  $\text{CuSO}_4$ .
- c) Die Richtung des Stromes ist für die Elektroden Silber, Kupfer oder Zink die nämliche.

#### 5. Die Chloride



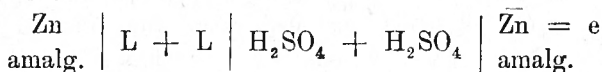
in Berührung mit verdünnten Säuren ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ ) befolgen das Volta'sche Spannungsgesetz nicht.

#### 6. In der Combination



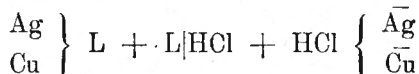
geht der Strom vom Chlorid zur Schwefelsäure;  $e$  ist am grössten, wenn  $L$  concentrirt und kommt der Null nahe, wenn die Lösung verdünnt ist.

Dagegen hat in der Combination



der Strom die Richtung von der Säure zum Chloride; und während  $e$  für  $\text{L} = \text{conc.}$  sehr klein ist, wächst  $e$  mit Verdünnung der Lösung.

### 7. Das Element



liefert einen Strom in der Richtung von  $\text{L}$  zu  $\text{HCl}$ , wenn  $\text{L}$  conc., einen Strom in entgegengesetzter Richtung, wenn  $\text{L}$  sehr verdünnt ist.

G) Wenn man zwei Flüssigkeiten  $\text{F}_1$  und  $\text{F}_2$  einmal mit dem Metalle  $\text{M}_1$ , ein zweites Mal mit dem Metalle  $\text{M}_2$  in Berührung bringt und hiebei die elektromotorischen Kräfte  $a_1$  und  $a_2$  erhält, d. i.

$$\text{M}_1 | \text{F}_1 + \text{F}_1 | \text{F}_2 + \text{F}_2 | \text{M}_1 = a_1$$

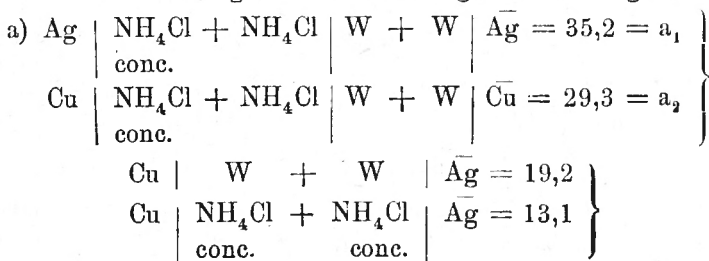
$$\text{M}_2 | \text{F}_1 + \text{F}_1 | \text{F}_2 + \text{F}_2 | \text{M}_2 = a_2,$$

so liefert die Differenz  $a_1 - a_2$  das Mass für die Differenz der Potentialunterschiede

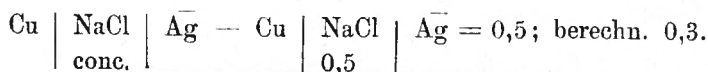
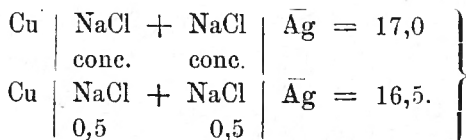
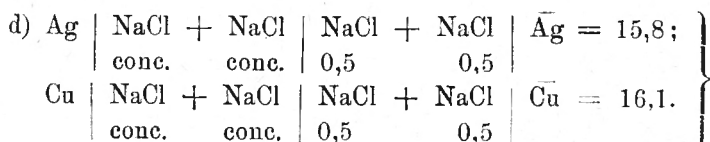
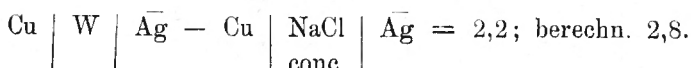
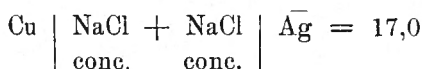
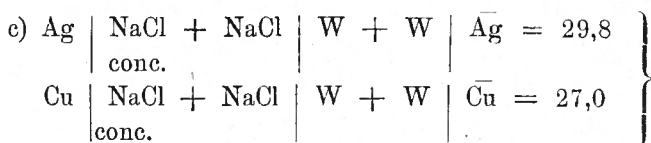
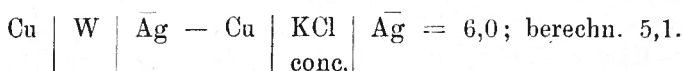
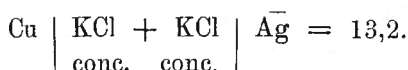
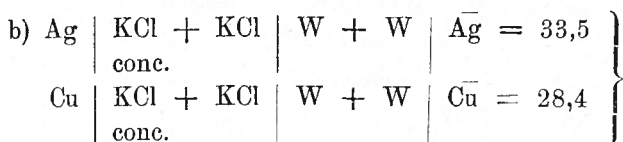
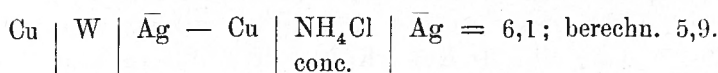
$$\left\{ \text{M}_2 | \text{F}_2 + \text{F}_2 | \text{M}_1 \right\} - \left\{ \text{M}_2 | \text{F}_1 + \text{F}_1 | \text{M}_1 \right\}.$$

Diess folgt einfach durch Subtraction der beiden Gleichungen für  $a_1$  und  $a_2$ , wurde aber, um früher gewonnene Resultate zu prüfen, auch experimentell bestätigt.

Die hierauf bezüglichen Beobachtungen sind die folgenden:



Somit



$$\begin{array}{l}
 \text{e) } \left. \begin{array}{l} \text{Zn} \\ \text{amalg.} \end{array} \right| \begin{array}{l} \text{KCl} + \text{KCl} \\ \text{conc. conc.} \end{array} \left| \begin{array}{l} \text{KCl} + \text{KCl} \\ 0,5 \quad 0,5 \end{array} \right| \begin{array}{l} \bar{\text{Zn}} = 12,3 \\ \text{amalg.} \end{array} \\
 \left. \begin{array}{l} \text{Cu} \\ \text{conc. conc.} \end{array} \right| \begin{array}{l} \text{KCl} + \text{KCl} \\ \text{conc. conc.} \end{array} \left| \begin{array}{l} \text{KCl} + \text{KCl} \\ 0,5 \quad 0,5 \end{array} \right| \begin{array}{l} \bar{\text{Cu}} = 17,0. \end{array} \right\}
 \end{array}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Zn} \\ \text{conc} \end{array} \right| \begin{array}{l} \text{KCl} \\ \text{conc} \end{array} \left| \bar{\text{Cu}} = 61,9 \right\}$$

$$\left. \begin{array}{l} \text{Zn} \\ 0,5 \end{array} \right| \begin{array}{l} \text{KCl} \\ 0,5 \end{array} \left| \bar{\text{Cu}} = 66,0. \right\}$$

$$\begin{array}{l} \text{Zn} \\ \text{amalg.} \end{array} \left| \begin{array}{l} \text{KCl} \\ 0,5 \end{array} \right| \begin{array}{l} \bar{\text{Cu}} - \text{Zn} \\ \text{amalg.} \end{array} \left| \begin{array}{l} \text{KCl} \\ \text{conc.} \end{array} \right| \bar{\text{Cu}} = 4,1; \text{ berechn. } 4,7.$$

H) Schliesslich erwähne ich noch eine Reihe von Versuchen über die freie Spannung in Elementen aus zwei Metallen und zwei Flüssigkeiten:

$$M_1|F_1 + F_1|F_2 + F_2|M_2 = E.$$

1. Ist

$$M_1|F_1 + F_1|M_2 = a_1,$$

$$M_1|F_2 + F_2|M_2 = a_2;$$

ferner

$$M_1|F_1 + F_1|F_2 + F_2|M_1 = b_1,$$

$$M_2|F_1 + F_1|F_2 + F_2|M_2 = b_2;$$

so erhält man sowol durch Addition von  $a_1$  und  $b_2$ , als auch aus der Summe  $a_2 + b_1$  die Potentialdifferenz im Elemente

$$M_1|F_1 + F_1|F_2 + F_2|M_2.$$

$$E = a_1 + b_2 = a_2 + b_1 \dots \dots \dots \text{I.}$$

2. Sind  $L_1$  und  $L_2$  zwei verschiedenprocentige Lösungen eines Salzes, die in Berührung mit der Flüssigkeit  $F$  dem Spannungsgesetze gehorchen, ferner

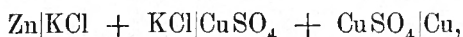
$$M_1|L_1 + L_1|F + F|M_2 = E_1,$$

$$M_1|L_2 + L_2|F + F|M_2 = E_2:$$

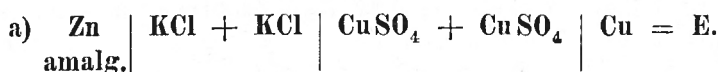
so ist der Unterschied

$$E_1 - E_2 = M_1|L_1 + L_1|L_2 + L_2|M_1 \dots \dots \text{II.}$$

Um diese beiden Sätze experimentell zu bestätigen, beginne ich mit dem Elemente



welches zwei Flüssigkeiten enthält, die dem Spannungsgesetze folgen.



Vorbemerkungen:

Die Chlorkaliumlösung  $L_1$  war concentrirt,  $L_2$  enthielt 0,56 Gew.-T. in 100 Gew.-T. Wasser.  $\text{CuSO}_4$  war gesättigt.

Zimmertemperatur:  $16,6^\circ - 16,9^\circ$ ; Temperatur der Lösungen:  $15,3^\circ - 15,5^\circ$ .

1.  $\text{Zn}|\text{KCl}|\text{Cu}.$

$$\text{Zn} \left| \begin{array}{c} \text{KCl} \\ \text{conc.} \end{array} \right| \bar{\text{Cu}} = 61,9 = a_1$$

$$\text{Zn} \left| \begin{array}{c} \text{KCl} \\ 0,56 \end{array} \right| \bar{\text{Cu}} = 66,0 = a_1.$$

2.  $\text{Cu}|\text{KCl} + \text{KCl}|\text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4|\text{Cu}.$

$$\text{Cu} \left| \begin{array}{cc} \text{KCl} + \text{KCl} \\ \text{conc.} \quad \text{conc.} \end{array} \right| \begin{array}{cc} \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 \\ \text{conc.} \quad \text{conc.} \end{array} \left| \bar{\text{Cu}} = 34,0 = b_1$$

$$\text{Cu} \left| \begin{array}{cc} \text{KCl} + \text{KCl} \\ 0,56 \quad 0,56 \end{array} \right| \begin{array}{cc} \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 \\ \text{conc.} \quad \text{conc.} \end{array} \left| \bar{\text{Cu}} = 18,3 = b_1.$$

3.  $\text{Zn}|\text{KCl} + \text{KCl}|\text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4|\text{Cu}.$

$$\text{Zn} \left| \begin{array}{c} \text{KCl} + \text{KCl} \\ \text{conc.} \end{array} \right| \begin{array}{c} \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 \\ \text{conc.} \end{array} \left| \bar{\text{Cu}} = E_1 = 96,1; \text{ber. } 95,9$$

$$\text{Zn} \left| \begin{array}{cc} \text{KCl} + \text{KCl} \\ 0,56 \quad 0,56 \end{array} \right| \begin{array}{c} \text{CuSO}_4 + \text{CuSO}_4 \\ \text{conc.} \end{array} \left| \bar{\text{Cu}} = E_2 = 84,7; \text{ber. } 84,3.$$

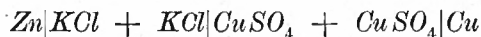
Daher

$$E_1 = a_1 + b_1$$

$$E_2 = a_1 + b_1 \text{ und}$$

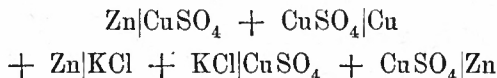
$$E_1 - E_2 = 11,4 = \text{Zn} \left| \begin{array}{cc} \text{KCl} + \text{KCl} \\ \text{conc.} \quad \text{conc.} \end{array} \right| \begin{array}{cc} \text{KCl} + \text{KCl} \\ 0,56 \quad 0,56 \end{array} \left| \bar{\text{Zn}} (= 12,0).$$

Es nimmt also die elektromotorische Kraft des Elements

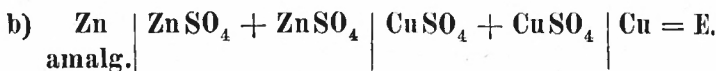


mit Verdünnung der Chlorkaliumlösung ab<sup>1)</sup>.

Ueber die zweite Art der Zusammensetzung des genannten Elements aus



konnten keine Versuche angestellt werden, da sich Zink beim Einsenken in Kupfervitriollösung sofort mit metallischem Kupfer beschlägt, die Lösung also in der Nähe des Zinks sich sehr rasch ändert.



Vorbemerkungen:

$L_1 = \text{ZnSO}_4$  concentrirt;  $\Delta = 1,463$ ;  $t = 17,2$ .

$L_2 = 0,62$  Gew.-T. Zinkvitriol ( $\text{ZnSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ )  
in 100 Gew.-T. Wasser;  $\Delta = 1,005$ ;  $t = 16,7^0$ .

$F = \text{CuSO}_4$  concentrirt;  $\Delta = 1,186$ ;  $t = 17,2^0$ .

Temperatur der Lösungen:  $15,3^0 - 17,3^0$ .

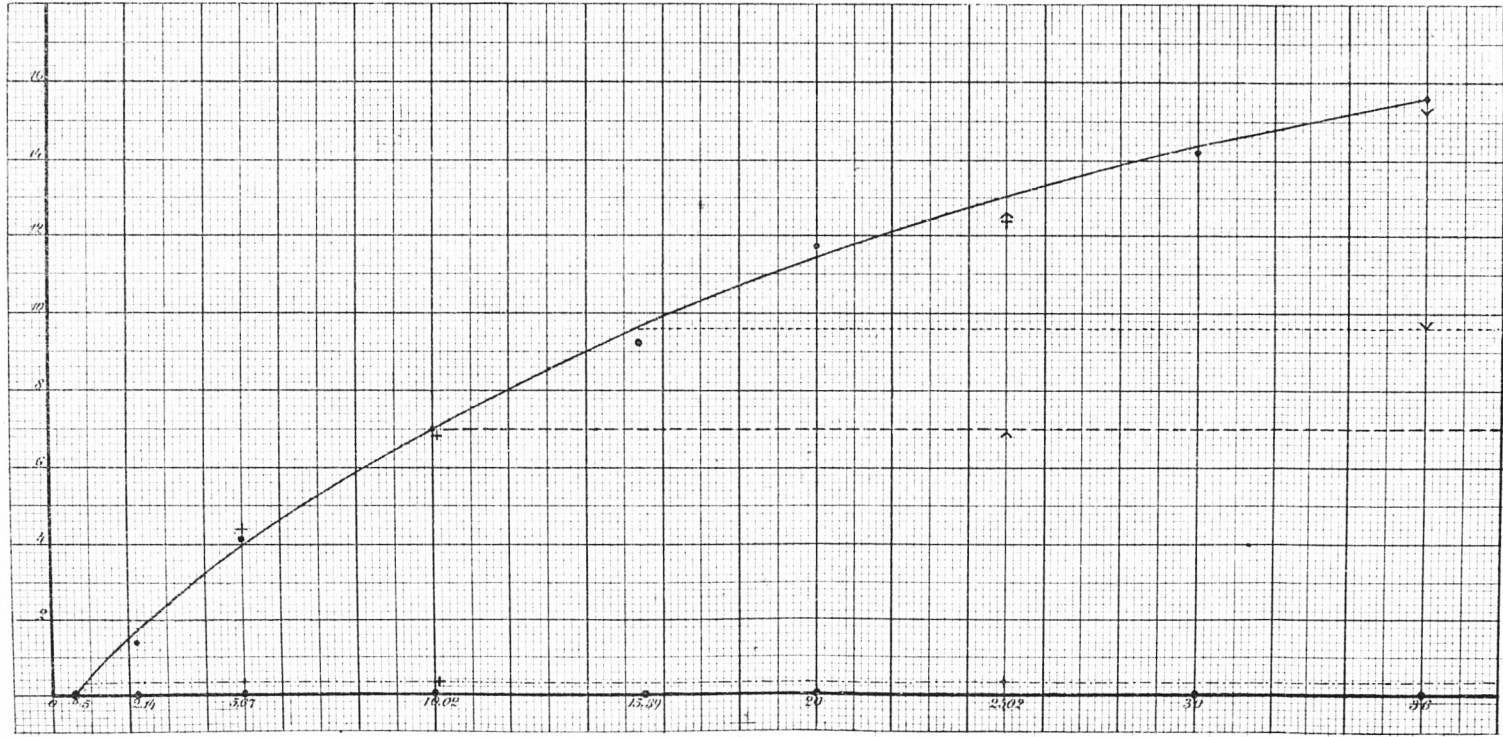
1.  $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4|\text{Cu}$ .

$$\begin{array}{c} \text{Zn} \left| \begin{array}{c} \text{ZnSO}_4 \\ 0,62 \end{array} \right| \bar{\text{Cu}} = \begin{array}{c} 82,6 \\ 82,9 \\ 81,9 \\ 82,2 \\ 82,2 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{Zn} \left| \begin{array}{c} \text{ZnSO}_4 \\ 0,62 \end{array} \right| \bar{\text{Cu}} = } \right\} \text{Mittel} = 82,4 = a_1. \end{array}$$

$$\begin{array}{c} \text{Zn} \left| \begin{array}{c} \text{ZnSO}_4 \\ \text{conc.} \end{array} \right| \bar{\text{Cu}} = \begin{array}{c} 80,5 \\ 80,4 \end{array} \left. \vphantom{\begin{array}{c} \text{Zn} \left| \begin{array}{c} \text{ZnSO}_4 \\ \text{conc.} \end{array} \right| \bar{\text{Cu}} = } \right\} \text{Mittel} = 80,5 = a_1. \end{array}$$

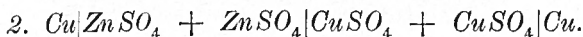
1) G. Baumgartner, Carl's Repert. XV. 105 — 113. 1879.

# Chlornatrium.



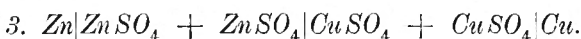
zu Kellers, Ann. Spannungsspannungen zwischen verschiedenen Flüssigkeiten.





$$Cu \left| \begin{array}{c} ZnSO_4 + ZnSO_4 \\ 0,62 \end{array} \right| \begin{array}{c} CuSO_4 + CuSO_4 \\ conc. \end{array} \left| \begin{array}{c} \bar{Cu} = 7,6 \\ 7,4 \\ 7,7 \\ 7,6 \\ 7,9 \end{array} \right. \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \\ \\ \\ \\ Mittel = 7,6 = b_1. \end{array}$$

$$Cu \left| \begin{array}{c} ZnSO_4 + ZnSO_4 \\ conc. \end{array} \right| \begin{array}{c} CuSO_4 + CuSO_4 \\ conc. \end{array} \left| \bar{Cu} = 6,7 = b_1. \right.$$



$$Zn \left| \begin{array}{c} ZnSO_4 + ZnSO_4 \\ 0,62 \end{array} \right| \begin{array}{c} CuSO_4 + CuSO_4 \\ conc. \end{array} \left| \begin{array}{c} \bar{Cu} = 90,2 \\ 89,9 \\ 90,4 \\ 90,1 \end{array} \right. \left. \begin{array}{l} \\ \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} 90,2 \\ Mittel = E_1. \\ \\ \end{array}$$

$$Zn \left| \begin{array}{c} ZnSO_4 + ZnSO_4 \\ conc. \end{array} \right| \begin{array}{c} CuSO_4 + CuSO_4 \\ conc. \end{array} \left| \begin{array}{c} \bar{Cu} = 86,4 \\ 86,8 \\ 87,0 \end{array} \right. \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} \begin{array}{l} \\ Mittel = E_2. \\ 86,7 \end{array}$$

$$4. \left. \begin{array}{l} Zn|L_2 + L_2|L_1 + L_1|\bar{Zn} = 3,9 \\ L_2 = 0,62 \quad 4,0 \\ L_1 = conc. \quad 3,9 \\ \quad \quad 3,9 \end{array} \right\} Mittel = 3,9.$$

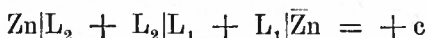
$$Zn \left| \begin{array}{c} ZnSO_4 + ZnSO_4 \\ 0,62 \end{array} \right| \begin{array}{c} H_2O + H_2O \\ \end{array} \left| \begin{array}{c} \bar{Zn} = 21,3 \\ 21,4 \\ 21,6 \end{array} \right. \left. \begin{array}{l} \\ \\ \end{array} \right\} Mittel = 21,4.$$

$$Zn \left| \begin{array}{c} ZnSO_4 + ZnSO_4 \\ conc. \end{array} \right| \begin{array}{c} H_2O + H_2O \\ \end{array} \left| \begin{array}{c} \bar{Zn} = 17,1 \\ 17,9 \end{array} \right. \left. \begin{array}{l} \\ \end{array} \right\} Mittel = 17,5.$$

Folgerungen:

1. Das Spannungsgesetz gilt für verschiedene Lösungen von Zinkvitriol in Berührung mit Wasser.

## 2. In der Combination



geht der Strom von der verdünnten zur concentrirten Lösung<sup>1)</sup>,  
in der Combination



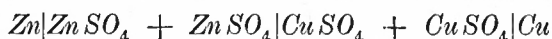
vom Zinkvitriol zum Wasser.

|                      | beob. | ber.  |
|----------------------|-------|-------|
| 3. $a_1 + b_1 = E_1$ | 90,2; | 90,0. |
| $a_1 + b_1 = E_2$    | 86,7; | 87,2. |

$$4. E_1 - E_2 (3,5) = \text{Zn}|\text{L}_2 + \text{L}_2|\text{L}_1 + \text{L}_1|\overline{\text{Zn}} (3,0).$$

Hieraus folgt die Giltigkeit des Spannungsgesetzes für  
Lösungen von Zink- und Kupfersulfat.<sup>2)</sup>

## 5. Die Potentialdifferenz der Combination



nimmt mit Verdünnung der Zinkvitriollösung zu<sup>3)</sup>.

Ich beschränke mich auf Mitteilung dieser Versuche, indem ich mir die Veröffentlichung einer Reihe weiterer Untersuchungen über die hier nicht erwähnten Chloride vorbehalte.

Endlich sei es mir noch gestattet, an dieser Stelle dem Vorstande unseres Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. W. v. Beetz, für die freundliche Unterstützung mit Rat und That meinen innigsten Dank auszusprechen.

1) A. Eccher, N. Cim. (3) V, p. 5—34. 1879. Beiblätter 1879, p. 517.

J. Moser, Wiedem. Ann. Bd. III. p. 216. 1878.

2) Wild, Pogg. Ann. Bd. 103, p. 353. 1858.

3) Svanberg, Pogg. Ann. Bd. 73, p. 290. 1848.

Streintz, Wien. Ber. LXXVII, 21. März 1878. Separat-Abzug p. 3.

## Verzeichniss der eingelaufenen Büchergeschenke.

---

*Vom naturwissenschaftlichen Verein für Sachsen und Thüringen  
in Halle a. S.*

Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften. Bd. 52 in  
6 Heften. Berlin 1880. 8<sup>o</sup>.

*Von der k. k. geologischen Reichsanstalt in Wien:*

Jahrbuch. Jahrg. 1880. 3. Bd. 1880. 4<sup>o</sup>.

*Vom Verein für Naturkunde in Cassel:*

26. und 27. Bericht für die Jahre 1878—1880. 8<sup>o</sup>.

*Von der k. Sternwarte in Prag:*

Astronomische, magnetische und meteorologische Beobachtungen  
im Jahre 1879. 40. Jahrg. 1880. 4<sup>o</sup>.

*Von der deutschen chemischen Gesellschaft in Berlin:*

Berichte. Jahrg. XIII. 1880. 8<sup>o</sup>.

*Von der Ministerialkommission zur Untersuchung der deutschen  
Meere in Kiel:*

Ergebnisse der Beobachtungsstationen. Jahrg. 1879. Heft XII.  
Berlin 1880 quer 4<sup>o</sup>.

*Von der Medical and chirurgical Society in London:*

Medico-chirurgical Transactions. II. Series. Vol. 44. 1879. 8<sup>o</sup>.

*Von der Geological Society in London:*

The quarterly Journal. Vol. 36. 1880. 8°.

*Von der Royal Astronomical Society in London:*

Memoirs. Vol. 41. 1879. 4°.

*Vom New Zealand Institute in Wellington:*

Transactions & Proceedings. 1875—79. 8°.

*Von der Akademie der Wissenschaften in Krakau:*

a. Fizyografija. Tom. 13. 1879. 8°.

b. Rozprawy matemat. Tom. 6. 1880. 8°.

*Von der American geographical Society in New-York:*

Journal. Vol. 10. 1878. 8°.

*Vom Dudley-Observatory in Albany, New-York:*

Declinations of fixed Stars by Lewis Ross.

*Von der Redaction des American Journal in New-Haven:*

The American Journal of Science and Arts. 1879. 8°.

*Von der Société botanique de France in Paris:*

Bulletin. Tom. XXVII. 1880. 8°.

*Von der Société entomologique de Belgique in Brüssel:*

Annales. Tom. XXII. 1879. 8°.

*Von der Entomologisk Förening in Stockholm:*

Entomologisk Tidskrift. Bd. I. 1880. 8°.

*Von der Zoological Society in London:*

a. Proceedings 1880. Part. I. 8°.

- b. Transactions. Vol. XI. 1879—80. 4<sup>o</sup>.
- c. List of the vertebrated Animals in the Gardens of the Zoological Society. First Supplement 1879. 8<sup>o</sup>.

*Von der Redaktion der Chemiker-Zeitung in Cöthen:*

- a. Chemiker - Zeitung. Jahrgang 4. 1880. Nr. 27 — 32. 1880. Folio.
- b. Nr. 33. 34. 36. 37. 38. 39—45. 1880. 4<sup>o</sup>.

*Von der Société de géographie in Paris:*

Bulletin Mars, Avril, Juin 1880. 8<sup>o</sup>.

*Von der Biblioteca nazionale in Florenz:*

Publicazioni del R. Istituto di studi superiori.  
Sezione di scienze fisiche, 5 Hefte. 1877—79. 4<sup>o</sup>.

*Von der k. Akademie der Wissenschaften in Amsterdam:*

Verhandlungen. Afd. Naturkunde Bd. XIX.

*Von der Administration des mines en Finlande in Helsingfort:*

Finlands geologiska Undersökning. Kartbladet Nr. 2 nebst Beskrifning, af K. Ad. Moberg. 1880. 8<sup>o</sup>.

*Vom Observatory in Adelaide (South-Australia).*

Meteorological Observations made at the Adelaide Observatory during the year 1878. 1879 Fol.

*Vom Observatorio de marina in San Fernando.*

Almanaque niutico para 1881 und 1882. Madrid 1879—80. 8<sup>o</sup>.

*Von der Philosophical Society in Washington:*

Bulletin Vol. I—III. 1874—1880. 8<sup>o</sup>.

*Vom physicalischen Verein in Frankfurt a/M.:*

Jahresbericht für das Jahr 1878—79. 1880. 8<sup>o</sup>.

*Vom Observatory in Batavia:*

Regenwaarnemingen in Nederlandsch-Indie. 1. Jahrg. 1879.  
1880. 8°.

*Von der American medical Association in Washington:*

Transactions. Vol. XXX. Philadelphia 1879. 8°.

*Von der American pharmaceutical Association in Philadelphia:*

Proceedings of the 27 annual Meeting held in Indianapolis 1879.  
1880. 8°.

*Von der American Academy of Arts and Sciences in Boston:*

Proceedings. Vol. XV. 1880. 8°.

*Von der Academy of natural sciences in Philadelphia:*

Proceedings Part. I—III. 1879. 8°.

*Von der Boston-Society of natural History in Boston:*

- a. Proceedings. Vol. XX. 1879—80. 8°.
- b. Memoirs. Vol. III. Part. I. 1879. 4°.
- c. Occasional Papers III. Contributions to the Geology of  
Eastern Massachusetts by Will. O. Crosby. 1880. 8°.

*Von der Academy of science in St. Louis:*

Transactions. Vol. IV. 1880. 8°.

*Vom Departement of the Interior in Washington:*

Report of the U. S. Geological Survey of the Territories by  
T. V. Hayden. Vol. XII. 1879. 4°.

*Vom United States Naval Observatory in Washington:*

- a. Washington Astronomical Observations for 1876. Appen-  
dix I. 1879. 4°.

- b. Catalogue of the Library of the U. S. Naval Observatory,  
Washington. 1879. 4<sup>o</sup>.

*Vom Departement of Statistics and Geology in Indianapolis:*

First annual Report 1879. 1880. 8<sup>o</sup>.

*Von der Royal Society of Victoria in Melbourne:*

Transactions and Proceedings. Vol. XVI. 1880. 8<sup>o</sup>.

*Von der Société botanique de France in Paris:*

Bulletin. Tom. 26. Session extraordinaire à Aurillax 1879.  
1880. 8<sup>o</sup>.

*Von der deutschen Gesellschaft für Natur- und Völkerkunde  
Ostasiens in Jokohama:*

Mittheilungen Juni 1880. Fol.

*Von der Coast Survey Office in Washington:*

Report of the U. S. Coast Survey for 1876. Text und Taf.  
2 voll. 1879. 4<sup>o</sup>.

*Von der Sociedad de geografia in Mexico:*

Boletin. Tomo 5. 1880. 8<sup>o</sup>.

*Vom Astronomical Observatory of Harvard College in Cham-  
bridge, Mass:*

- a. Annals. Vol. XII. 1880. 4<sup>o</sup>.  
b. Catalogue of 618 Stars by Will. A. Rogers in Cham-  
bridge, Mass. 1880. 4<sup>o</sup>.

*Von der k. Gesellschaft der Wissenschaften in Upsala:*

Bulletin météorologique mensuel. Vol. VIII & IX. Année  
1876—77. 1878. 4<sup>o</sup>.

---

*Vom Herrn C. A. F. Peters in Kiel:*

Astronomische Nachrichten Bd. 95 und 96. 1879—80. 4<sup>o</sup>.

*Vom Herrn Albert R. v. Miller-Hauenfels in Graz:*

Die Dual-Funktionen und die Integration. 1880. 8.

*Vom Herrn Julius v. Haast in Christchurch, Neuseeland:*

Geology of the Provinces of Canterbury and Westland, New-Zealand. 1879. 8<sup>o</sup>.

*Vom Herrn Delesse in Paris:*

Carte agronomique du Département de Seine et Marne. 1880. 8<sup>o</sup>.

*Vom Herrn Giovanni Omboni in Padova:*

Il gabinetto di mineralogica e geologica della R. Università di Padova. 1880. 8<sup>o</sup>.

*Vom Herrn F. Louis Oliveres y de Boncu in Badajoz:*

De la cloralizacion en la extraccion de las cataratas. 1880. 8<sup>o</sup>.

*Vom Herrn F. Sandberger in Würzburg:*

Ueber die Bildung von Erzgängen mittelst Auslaugung des Nebengesteins. Berlin 1880. 8<sup>o</sup>.

*Vom Herrn Aug. Henry Wartmann in Genf:*

Recherches sur l'enchondrome. 1880. 8<sup>o</sup>.

*Vom Herrn Augustino Todaro in Palermo:*

Hortus botanicus Parormitanus. Text p. 73—90. Tafel 19—24. Titel und Index. 1875—80. Fol.

*Vom Herrn Edward J. Morse in Salem, Mass:*

The Omori Shell Mounds. London 1880. 8<sup>o</sup>.

---