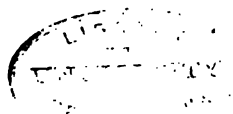


Sitzungsberichte
der
mathematisch-physikalischen Classe
der
k. b. Akademie der Wissenschaften
zu **München.**

Band XIV. Jahrgang 1884.



München.
Akademische Buchdruckerei von F. Straub.
1885.

In Commission bei G. Franz.

Herr W. von Beetz sprach:

„Ueber Normalelemente für elektrometrische Messungen.“

Um eine Potentialdifferenz nach absolutem Maasse zu messen, bedarf man eines Normalelementes, dessen elektromotorische Kraft genau definirt ist, und das entweder ein für alle mal zusammengestellt bleibt, oder in immer gleicher und nicht zu umständlicher Weise zusammengestellt werden kann. Nach den Untersuchungen von Kittler¹⁾ entsprechen diesen Bedingungen die mit einem Diaphragma versehenen Daniellelemente durchaus nicht, da sich deren elektromotorische Kraft fort und fort ändert. Dagegen ist ein aus chemisch reinem Zink und reinem Kupfer, aus verdünnter Schwefelsäure und Kupfervitriollösung von bestimmter Concentration und einem beide Lösungen verbindenden, mit derselben Schwefelsäure gefüllten und in feinen Oeffnungen endigenden Heberrohre zusammengesetztes Element stets von gleicher elektromotorischer Kraft und eignet sich, da es leicht zusammengestellt werden kann, als Normalelement. Bei Anwendung concentrirter Kupfervitriollösung und einer verdünnten Schwefelsäure vom sp. G. 1,075 fand Kittler die elektromotorische Kraft eines solchen Elementes = 1,195 Volt, während dieselbe auf 1,059 Volt hinabsank, wenn die ver-

1) Sitzungsber. 1882, p. 467: Wiedemann Annalen 17, p. 865.

dünnte Schwefelsäure durch concentrirte Zinkvitriollösung ersetzt wurde.

Von den bisher für Messungen von Potentialdifferenzen angewandten Daniellelementen entspricht den hier gestellten Bedingungen am meisten das von Raoult²⁾, weniger das von Lodge³⁾, welches eine verdünnte Zinkvitriollösung enthält, und noch weniger geeignet für Normalelemente sind solche Combinationen, welche ein Diaphragma enthalten, wie das von Buff⁴⁾ vorgeschlagene Element. Alle aber behalten nicht auf die Dauer eine constante elektromotorische Kraft, wie sie gegenwärtig für die Zwecke elektrometrischer Messungen verlangt wird, da bei allen eine allmähliche Diffusion der Flüssigkeiten eintritt. Ich selbst⁵⁾ habe mich früher für Messungen, welche nach der Compensationsmethode ausgeführt wurden, ähnlich eingerichteter Normalelemente bedient; für elektrometrische Messungen reichten sie aber nicht aus und ich habe mich deshalb dazu bequemen müssen, die Normalelemente immer wieder neu zusammenzustellen. Für die Zeit, während welcher man ununterbrochen am Elektrometer zu beobachten pflegt, kann man sich dann auf die Constanz des Elementes verlassen.

Immerhin ist das häufige Zusammensetzen und Auseinandernehmen des Elementes eine Arbeit, welche man gern vermeiden möchte. Deshalb wurde das dauernd beisammen bleibende Zink-Quecksilber-Element von Latimer Clark⁶⁾ mit Freuden begrüßt. Seine elektromotorische Kraft (1,457 Volt) wurde bei verschiedenen nach der gegebenen Vorschrift ausgeführten Herstellungen des Elementes nahezu gleich ge-

2) Ann. d. Chim. et de Phys. (4) 2, p. 345. 1864.

3) Phil. Mag. (5) 5, p. 1. 1878.

4) Ann. d. Chemie u. Pharmacie 85, p. 4. 1853.

5) Wiedemann Annalen 5, p. 5. 1878.

6) Proceed. of the Roy. Soc. of London 20, p. 444; Beibl. 2, p. 565. 1878.

funden, aber es hat zwei nicht angenehme Eigenschaften: die eine ist die grosse Veränderlichkeit seiner elektromotorischen Kraft mit der Temperatur, welche man freilich leicht in Rechnung ziehen kann, welche aber beim Daniellelement gar nicht vorhanden ist⁷⁾, die andere ist die starke Abnahme, welche die elektromotorische Kraft erfährt, wenn das Element auch nur auf sehr kurze Zeit geschlossen worden ist. Dieser Fall kann aber gar leicht eintreten. Ein falscher Griff an den bei den Messungen angewandten Hilfsapparaten, z. B. an dem von mir⁸⁾ beschriebenen Schlüssel, genügt, um das Element für einen oder mehrere Tage unbrauchbar zu machen. An einem Latimer-Clark-Elemente erhielt ich 2 % Verlust an elektromotorischer Kraft, als das Element nur eine halbe Minute lang geschlossen worden war; ein Daniellelement würde sich unter gleichen Umständen nur sehr wenig verändert haben.

Aber auch das Latimer-Clark-Element kann man von dieser üblen Eigenschaft fast gänzlich befreien, wenn man ihm einen so grossen Widerstand giebt, dass nur eine unbedeutende Stromstärke in ihm zu Stande kommen kann. Ich füllte ein zweischenkeliges Rohr von 1 cm Durchmesser und 75 cm Schenkellänge mit dem aus Quecksilbersulphat und Zinkvitriollösung nach Vorschrift bereiteten Brei, kochte denselben aber so stark ein, dass er nach dem Erkalten steinhart wurde. Das Auskochen des Breies im Rohre geschah mit Hilfe einer Wasserluftpumpe. Dann wurde am einen oberen Ende des Rohres der Zink-, am anderen der Quecksilberpol angebracht, und wurden die Oeffnungen mit Paraffin geschlossen. Das Element ist sehr bequem am Experimentirtisch anzubringen, indem man die beiden Pole durch zwei in die Tischplatte gebohrte Löcher schiebt und

7) Kittler, l. c. p. 501.

8) Wiedemann Ann. 10, p. 371. 1880.
[1884. Math.-phys. Cl. 2.]

den ganzen Körper des Rohres unter dem Tische geschützt stehen lässt. Der innere Widerstand des Elementes wurde = 15700 Ohm gefunden.⁹⁾ Seine elektromotorische Kraft war etwas kleiner, als sie Latimer Clark angiebt. Wenn nämlich die Kraft eines Normaldaniells (mit verdünnter Schwefelsäure) als 1,195 Volt zu Grunde gelegt wurde, so war die meines Quecksilberelementes 1,442 (statt 1,457) Volt. Als nun das Element in sich geschlossen wurde, war seine elektromotorische Kraft nach einer Schliessungsdauer von

5 Minuten	=	1,440 Volt.
1 Stunde	=	1,439 „
4 Stunden	=	1,439 „
6 „	=	1,437 „
12 „	=	1,434 „
48 „	=	1,408 „

In der That widerstand also das Element lange Zeit dem Einflusse der Polarisation. Derselbe konnte auch nur sehr gering sein, denn der Strom, welcher das Element durchlief, hat nur eine Stärke von 0,000091 Ampère. Erst nachdem der Schluss 48 Stunden lang gedauert hatte, war die elektromotorische Kraft um 2 % gesunken, freilich um eine Grösse, welche sehr gering ist gegen die Schwächung der sonst gebräuchlichen Latimer-Clark-Elemente. Man wird wohl einen so lange dauernden Schluss leicht vermeiden können; ist die Schwächung einmal eingetreten, so erholt sich das Element nur langsam wieder. Nach 24 Stunden fand ich seine Kraft = 1,430 Volt.

Der Gedanke, die Leitungsflüssigkeit des Elementes durch einen festen Körper zu ersetzen, lässt sich aber auch am Daniell-Elemente verwirklichen. Ich rührte feinen Alabaster-

9) Die Widerstandsmessungen wurden von meinem ersten Assistenten, Herrn Dr. Pfeiffer, unter Anwendung von Wechselströmen ausgeführt.

gyps einmal mit concentrirter Kupfervitriollösung, das andere mal mit concentrirter Zinkvitriollösung zu der Consistenz an, welche zum Herstellen von Gypsabgüssen angewandt wird. Eine u-förmig gebogene Glasröhre von 4 mm Durchmesser und 22 cm Schenkellänge wurde zum Theil mit dem einen Brei und nachdem derselbe erstarrt war zum andern Theil mit dem anderen Brei angefüllt, so dass der eine Guss den anderen unmittelbar berührt. In den Kupferbrei wurde vor dem Erstarren ein Kupferdraht, in den Zinkbrei ein Zinkdraht gesteckt. Der obere Theil jedes Schenkels wurde vom Gypsguss befreit und mit Paraffin angefüllt.

Von so hergerichteten trockenen Daniellelementen wurden mehrere Exemplare mit einem mit concentrirten Lösungen von Kupfer- und Zinkvitriol zusammengesetzten Daniellelemente verglichen, auf die Einwirkung von Temperaturveränderungen und auf die des Stromschlusses geprüft. Wenn die elektromotorische Kraft des mit Flüssigkeiten gebildeten Elementes = 1 gesetzt wird, so ergab sich die von 3 verschiedenen trockenen Elementen (I, II und III) an verschiedenen Tagen gemessen

	I	II	III
	0,996	0,993	1,000
	0,998	0,996	0,996
	1,000	0,999	0,993
		0,998	0,998
im Mittel:	0,998	0,996	0,997.

Die Temperatur schwankte bei allen diesen Beobachtungen nur um wenige Grade; die geringen scheinbaren Unterschiede in der elektromotorischen Kraft der trockenen Elemente sind auch wohl zum Theil in kleineren Abweichungen in der Kraft der Flüssigkeitselemente zu suchen, welche jedesmal frisch zusammengesetzt waren. Durchschnittlich ist aber das trockene Element um ein Geringes schwächer, als das

Flüssigkeitselement; es enthält kein amalgamirtes Zink, weil solche amalgamirte Drähte sehr brüchig sind.

Eine zweite Versuchsreihe bezog sich auf den Einfluss der Temperatur. Die Elemente II und III wurden bald bei der Temperatur der umgebenden Luft, bald in verschiedenen erwärmten Bädern stehend, mit dem Flüssigkeitselemente, das stets nahezu auf der Temperatur 20° blieb, verglichen. Mit Rücksicht auf die schlechte Wärmeleitungsfähigkeit der trockenen Elemente blieben dieselben jedesmal $\frac{3}{4}$ Stunden lang im Bade stehen, ehe die Messung vorgenommen wurde. Wird die elektromotorische Kraft des Flüssigkeitselementes wieder = 1 gesetzt, so war die der trockenen Elemente

II			III		
bei	0°	0,996	bei	1°	1,007
„	20°	0,993	„	21°	1,000
„	39°	0,983	„	32°	0,995
			„	55°	0,981

Die Abnahme an elektromotorischer Kraft eines jeden der beiden Elemente betrug demnach bei den niederen Temperaturen zwischen 0 und 20° , beziehungsweise zwischen 1 und 21° nur $0,015\%$ für einen Grad Temperaturzunahme. Dieser Temperaturcoefficient steigt aber mit zunehmender Temperatur. Beim Elemente II beträgt er zwischen 20 und 39° $0,053$, beim Elemente III zwischen 21 und 32° $0,045$, zwischen 32 und 55° sogar $0,061$. Beim Latimer-Clark-Element wurde er von Helmholtz und von Kittler¹⁰⁾ übereinstimmend = $0,08$ gefunden. Innerhalb der engen Temperaturgrenzen, zwischen denen elektrometrische Messungen angestellt zu werden pflegen, ist der Einfluss der Temperatur auf die elektromotorische Kraft der trockenen Daniellelemente ganz zu vernachlässigen.

10) Kittler Sitzungsber. a. a. O. p. 501.

Die Einwirkung des Stromschlusses ergibt sich aus folgenden mit den Elementen I, II und III angestellten Versuchen. Das Element wurde in sich auf eine nachstehend angegebene Zeit geschlossen, dann geöffnet und die Potentialdifferenz gemessen. Dadurch erhält man freilich nicht den tiefsten Werth, welchen die Potentialdifferenz erreicht hatte, weil dieselbe schon während der wenigen Secunden, welche die Messung beansprucht, wieder zunimmt; aber man erhält denjenigen Werth, um den es sich bei den Messungen eben handelt.

Die Elemente I und III wurden durch einen Schluss von der Dauer einer halben Minute fast gar nicht beeinflusst; das Element II sank dadurch von 1,000 auf 0,997, erholte sich aber auch schnell wieder vollkommen. Längere Schlüsse brachten folgende Veränderungen hervor:

I			II		
		0,998			1,000
nach 10	Minuten	0,991	nach 1	Stunde	0,994
" 35	"	0,988	" 15	Stunden	0,988
" 14 1/2	Stunden	0,975	" 20	"	0,988
		0,996			0,993
nach 15	Stunden	0,986	nach 15 1/2	Stunden	0,987
5 Minuten	offen	0,994	" 24	"	0,986
			" 39	"	0,987
			5 Minuten	offen	0,994
III					
					1,000
nach 15	Minuten	0,996			
" 50	"	0,994			
" 17	Stunden	0,989			
5 Minuten	offen	0,992			

Nach Verlauf einer Viertelstunde hatte in allen Fällen das geöffnete Element seine alte elektromotorische Kraft wieder erreicht.

Die trockenen Daniellelemente haben also mit dem Latimer-Clark-Elemente das gemein, dass sie ein für alle mal zusammengestellt sind, sie haben aber den Vorzug vor demselben, dass sie dem Einfluss der Temperatur so gut wie gar nicht unterliegen und dass ein zufälliger Stromschluss auch bei Elementen von kleinen Dimensionen nur eine unbedeutende Schwächung hervorbringt (ungefähr 1 %), welche aber sehr bald wieder ausgeglichen wird. Wenn die elektromotorische Kraft des aus Kupfer, Zink, concentrirter Kupfer- und Zinkvitriollösung zusammengesetzten Daniellelementes = 1,059 Volt gesetzt wird, so ist die mittlere elektromotorische Kraft eines trockenen Daniellelementes = 1,056. Dabei darf indess nicht vergessen werden, dass der Werth 1,059 durch die Voraussetzung begründet worden ist, dass die Kraft eines Latimer-Clark-Elementes = 1,457 Volt ist, welche Angabe auch nur eine vorläufige war.

Der Widerstand des Elementes II wurde = 14600 Ohm, der des Elementes III = 13500 Ohm gefunden. Die Stärke des Stromes, welcher ein geschlossenes Element durchläuft, ist demnach beim Elemente II = 0,000072, bei III = 0,000078 Ampère, d. h. im ersteren werden in der Stunde 0,08, im letzteren 0,09 mgr Kupfer niedergeschlagen.

Die trockenen Daniellelemente empfehlen sich noch für eine andere Anwendung: zum Laden des Quadrantelektrometers. Die Zambonische Säule hat sich für diesen Zweck nicht bewährt: eine Zeit lang functionirt sie vortrefflich; dann ändert sich plötzlich, namentlich bei jähen Temperaturveränderungen, die Potentialdifferenz ihrer Pole. Wahrscheinlich bilden sich durch Feuchtigkeitsniederschläge auf der

Innenwand des Glasrohres, welches die Säule enthält, Nebenschliessungen. Bei der Wasserbatterie kommen so plötzliche Veränderungen nicht vor, aber allmählich, wenn auch sehr langsam, nimmt die Potentialdifferenz ihrer Pole ab. Fehler in den Messungen können dadurch nicht entstehen, die Ausschläge des Elektrometers werden aber nach und nach kleiner und, abgesehen davon, dass man das verdunstete Wasser hin und wieder ergänzen muss, muss auch die ganze Batterie zuweilen auseinander genommen und von Oxyd- und Carbonatniederschlägen gereinigt werden. Ich fand die elektromotorische Kraft eines frischen, mit Brunnenwasser geladenen Zinkkupferelementes = 0,992 Volt, nach 12 Stunden, während deren das Element geöffnet blieb, war dieselbe auf 0,934 Volt gesunken. Von den Elementen, welche meine Wasserbatterie bilden, und die nun schon über ein Jahr beisammen stehen, wurden drei untersucht. Sie zeigten die Potentialdifferenzen

0,838 Volt.

0,678 „

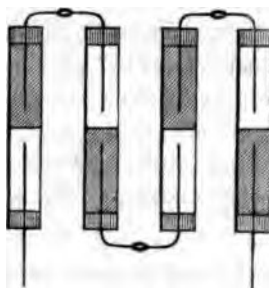
0,724 „

also im Mittel: 0,743 „

Die trockenen Daniellelemente können bequem zu einer Batterie zusammengestellt werden, welche keiner Auffüllung bedarf, und auf welche Temperatur und Feuchtigkeit ohne Einfluss sind.

Da der Widerstand der Elemente hier gleichgiltig ist, so können dieselben sehr klein gemacht werden. Ich habe Glasröhren von 8 cm Länge und 5 mm Durchmesser zur Hälfte mit dem mit Kupfervitriollösung, zur anderen mit dem mit Zinkvitriollösung angerührten Gypse gefüllt, und in die betreffenden Mischungen jedesmal einen Kupfer- und einen Zinkdraht gesteckt, welche aneinander gelöthet waren, wie aus umstehender Figur ersichtlich ist. Die Röhrenenden

sind wieder durch Paraffin geschlossen. Je zwölf solche Elemente bilden eine Reihe, zwölf solche Reihen stehen hintereinander, eine jede mit der vorhergehenden durch eine



isolirt aufgestellte Klemmschraube verbunden, so dass jede Kette von 12 Elementen zwischen zwei Klemmschrauben aufgehängt ist. Man kann dann eine beliebige Anzahl solcher Zwölferreihen zur Ladung benutzen. Die ganze Batterie von 144 Elementen weist eine polare Potentialdifferenz von 152 Volt auf, wozu von den frischen Elementen der Wasserbatterie 156, von den geschwächten 200 erforderlich wären. Die ganze trockene Batterie bedeckt eine quadratische Bodenfläche von 16 cm Seite.
