

Zur Theorie der inconstanten galvanischen Elemente.

(Ausgeführt im physikalischen Cabinet der Wiener Universität.)

Von Dr. **Franz Exner**,

a. ö. Professor der Physik an der Universität Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 11. December 1879.)

Wenn wir galvanische Elemente mit zwei Flüssigkeiten (Daniell, Grove, Bunsen) als constante, solche mit nur einer Flüssigkeit (Smee, Volta) als inconstante Elemente bezeichnen, so beziehen sich die Ausdrücke constant oder inconstant natürlich nur auf die elektromotorische Kraft, nicht aber auf den Widerstand; bleibt ein Daniell'sches Element längere Zeit geschlossen, so ändert sich dadurch sein anfänglicher Werth nicht wesentlich, schliesst man dagegen ein Smee'sches Element auch nur auf sehr kurze Zeit, so sinkt seine ursprüngliche elektromotorische Kraft dadurch schon bedeutend. Dieser Unterschied zwischen einem Daniell und einem Smee wird gegenwärtig allgemein dem Umstande zugeschrieben, dass nur in letzterem sich eine galvanische Polarisation einstellt, die sich von der ursprünglichen Kraft des Elementes subtrahirt. Während im Daniell der bei der Oxydation des Zinkes frei werdende Wasserstoff an der negativen Elektrode zur Reduction von Kupfer verbraucht wird, also gar nicht in Gasform an derselben erscheint, scheidet sich im Smee (Zn , H_2SO_4 aq, Pt) derselbe frei ab und bedeckt das Platin mit einer Wasserstoffschichte. Da nun, wie man bisher allgemein angenommen hat, ein Metall, z. B. Platin, durch Berührung mit Wasserstoff elektromotorisch erregt wird, so ist hierin der Grund zu einer Polarisation gegeben, deren elektromotorische Kraft sich natürlich von der anfänglichen des Elementes subtrahirt und so das rasche Absinken der letzteren nach Schluss des Elementes bedingt.

Diese Erklärungsweise des Phänomens scheint mir aus mehrfachen Gründen unhaltbar; zunächst desshalb, weil, wie im Nachfolgenden gezeigt werden soll, eine solche Polarisation in galvanischen Elementen überhaupt nicht existirt.

In einer früheren Untersuchung über die Natur der galvanischen Polarisation¹ habe ich an der Hand der Thatsachen die Ansicht entwickelt, dass es eine sogenannte elektromotorische Erregung der Metalle durch den Contact mit Gasen nicht gibt; ich habe ferner darin den Nachweis geliefert, dass die in irgend einem Zersetzungsapparate entstehende Polarisation ihren Ursprung, ganz entgegen der jetzt herrschenden Ansicht, lediglich in der Wiedervereinigung der ausgeschiedenen Ionen hat, also in der Rückbildung des zersetzten Elektrolyten, und dass dabei die Elektroden, insoferne sie nicht selbst chemisch verändert werden, nur die Rolle von Zu- und Ableitern der Elektrizität spielen. Dabei ist die elektromotorische Kraft der Polarisation durch die dem rückläufigen chemischen Prozesse entsprechende Wärmetönung gemessen, ganz so wie die elektromotorische Kraft irgend eines Elementes durch die Wärmetönung der in demselben auftretenden chemischen Vorgänge.

Es ist einleuchtend, dass nach dieser Theorie unter zweierlei Umständen die Zerlegung eines Elektrolyten ohne gleichzeitig auftretende Polarisation stattfinden kann: erstens, wenn aus irgend welchen Gründen eine Rückbildung desselben aus den Ionen unmöglich ist und zweitens, wenn diese Rückbildung mit der Wärmetönung gleich Null vor sich geht. Der erste Fall tritt z. B. ein bei der Elektrolyse von Wasser zwischen Elektroden aus Zink; da ist eine Rückbildung des Wassers unmöglich, da der ausgeschiedene Wasserstoff nicht im Stande ist, den Sauerstoff aus seiner Verbindung mit Zink zu treiben; die Polarisation ist daher gleich Null. Der zweite Fall wird beobachtet, sobald man irgend eine Salzlösung zwischen Elektroden aus dem zugehörigen Metalle zersetzt, z. B. Kupfervitriol zwischen Kupfer-, oder Zinkvitriollösung zwischen Zink-Elektroden etc. Hier ist die Wärmetönung bei Rückbildung des Elektrolyten gleich Null und

¹ Diese Ber., Bd. LXXVIII und Wied. Ann. Bd. VI.

somit auch die Polarisation. Es kann demnach eine Polarisation nur dann eintreten, wenn die Rückbildung des Elektrolyten unter Wärmegewinn vor sich geht, wie etwa bei der Zersetzung des Wassers zwischen Kupferelektroden, wo der ausgeschiedene Wasserstoff das Kupfer unter Rückbildung von Wasser und unter Wärmegewinn reducirt.

Wir wollen nun zunächst, von dieser Anschauung ausgehend, und dann vom Standpunkte der Contacttheorie die Vorgänge in einem sogenannten polarisirbaren Elemente, z. B. in einem Smee, betrachten.

Die elektromotorische Kraft des Smee'schen Elementes lässt sich mit der eines Daniell'schen, die wir als Einheit wählen wollen, leicht folgendermassen vergleichen, wenn wir für die sich abspielenden chemischen Prozesse in bekannter Weise die Wärmewerthe nach J. Thomsen setzen.

Für 1 Äquivalent verbrannten Zinkes werden im Daniell verfügbar 24300 Calorien. Bei gleichem Zinkverbrauch kann das Smee offenbar nur viel weniger Wärme, respective elektromotorische Kraft liefern; denn da in demselben für 1 Äquivalent verbrannten Zinkes auch 1 Äquivalent Wasserstoff frei wird, so muss auch die äquivalente Menge Wassers zersetzt werden. Wir erhalten dem entsprechend für die Verbrennung eines Äquivalentes Zink und für die Überführung derselben in gelöstes schwefelsaures Zinkoxyd 52370 Calorien verfügbar. Davon werden aber auf die gleichzeitige Zersetzung des Wassers verwendet 34570 Cal. Somit verbleiben im Ganzen 17800 Cal.

Wenn wir also die elektromotorische Kraft des Daniell'schen Elementes zur Einheit wählen, so erhalten wir: $D = 1$; $S = 0.732$.

Diese elektromotorische Kraft des Smee'schen Elementes wollen wir zum Unterschiede von der thatsächlich beobachteten kurzweg die theoretische nennen.

Untersuchen wir nun, ob nach der im Vorangehenden zu Grunde gelegten Theorie eine Änderung dieser theoretischen elektromotorischen Kraft durch den Eintritt einer Polarisation möglich ist. Diese Frage verneint sich sofort; denn da eine Polarisation nur als Folge einer Rückbildung des zersetzten Elektrolyten im Elemente auftreten könnte, der Wasserstoff aber

nicht im Stande ist, das Zink aus seiner Verbindung mit Sauerstoff zu treiben — die Verbrennungswärme des Zinkes ist bedeutend grösser als die des Wasserstoffes — so entfällt damit jeder Grund zur Entstehung einer Polarisation. Die an einem Smee'schen Elemente beobachtete elektromotorische Kraft, die wir der Kürze halber die effective nennen wollen, müsste also mit der theoretischen übereinstimmen und, wie diese, vollkommen constant sein.

Aus der ganzen Betrachtungsweise geht auch weiter hervor, dass diese elektromotorische Kraft ungeändert dieselbe bleiben muss, gleichgiltig, welches Metall den negativen Pol des Elementes bildet, so lange nur die chemischen Vorgänge dieselben bleiben. Ersetzen wir z. B. das Platin durch Kupfer (Volta's Element) oder durch Kohle, so muss diese Abänderung ohne Einfluss auf die Kraft des Elementes sein.

Betrachten wir nun die Sache vom Standpunkte der Contacttheorie. Auch diese muss als Maass der elektromotorischen Kraft die Wärmetönung der chemischen Prozesse ansehen, um nicht mit dem Principe von der Erhaltung der Kraft in Widerspruch zu kommen. Auch nach der Contacttheorie berechnet sich also die theoretische elektromotorische Kraft des Smee zu 0.732 D. Da aber die Bedeckung des Platins mit Wasserstoff zur Entstehung einer Polarisation Veranlassung gibt, so müsste die effective elektromotorische Kraft um diesen Betrag kleiner erscheinen, als die theoretische; mit anderen Worten, es müsste die Kraft eines frisch zusammengestellten Smee'schen Elementes mit dem Werthe 0.732 D. beginnen und nach Schliessung desselben rasch auf einen vorläufig nicht näher bestimmten tieferen Werth absinken.

Vergleichen wir nun die Erfahrung mit diesen Folgerungen aus der chemischen, respective aus der Contacttheorie.

Es ist eine bekannte Thatsache, dass die elektromotorische Kraft eines Smee'schen Elementes während des Gebrauches schnell abnimmt, und zwar um den weitaus grössten Theil des Betrages gleich zu Anfang, während es später einen ziemlich constanten Werth einhält. Diese Beobachtung macht man wenigstens an Smee'schen Elementen von der allgemein üblichen Form,

bei denen sich das Zink und das Platin in demselben Gefässe mit angesäuertem Wasser befinden.

Es scheint auf den ersten Blick, als würde dieses Factum sehr zu Gunsten der Contacttheorie und direct gegen die chemische Theorie sprechen; allein diese Täuschung verschwindet sofort, wenn man die Vorgänge im Smee'schen Element auch nur oberflächlich in quantitativer Hinsicht untersucht. Was fordert denn die Contacttheorie? Sie fordert, dass die elektromotorische Kraft mit dem Werthe 0.73 D. beginne und auf einen niedrigeren absinke. Und was ergibt das Experiment? Es ergibt, dass das Smee'sche Element anfangs eine Kraft hat, grösser als ein Daniell, und dass diese bald nach Schliessung auf den Werth 0.73 D. herabsinkt, auf diesem Werth aber vollkommen constant bleibt, wie ein Daniell auf dem seinigen. Mit anderen Worten, es ist die schliessliche effective (beobachtete) elektromotorische Kraft gleich der von der chemischen Theorie geforderten theoretischen und gleich der von der Contacttheorie verlangten anfänglichen, noch durch keine Polarisation verminderten Kraft. Fragen wir gleich weiter, wie gross denn die Verminderung ist, die der anfängliche Werth 0.73 D. durch die Polarisation erleiden soll, so gibt uns die Contacttheorie darauf keine Antwort. Es hat zwar Beetz ¹ die Polarisation des Platins durch Wasserstoff zu 0.81 D. bestimmt, allein diese Grösse — die, nebenbei bemerkt, gar keinen Sinn hat, wie ich in meiner eingangs erwähnten Arbeit über die galvanische Polarisation zeigte — bezieht sich auf das sogenannte Maximum der Polarisation. In der That, wäre die Gegenkraft im Smee'schen Elemente gleich 0.81 D., so müsste die effective Kraft derselben negativ sein, was eine Unmöglichkeit wäre. Die Contacttheoretiker haben desshalb angenommen, dass die Grösse der Polarisation von der Intensität des primären Stromes abhänge — was, wenn einmal Zersetzung eintritt, gleichfalls nicht wahr ist — und, vorausgesetzt dass dieselbe im Smee'schen Elemente immer unter der Kraft des primären Stromes (0.73 D.) bleibe, eine Voraussetzung, die absolut un begründet ist. Dass diese Erklärung durch eine von der Stromstärke abhängige Polarisation eine unrichtige ist, geht schon aus

¹ Wied. Ann. V.

Folgendem hervor: construirt man sich zwei Smee'sche Elemente, von denen das eine einen viele hundertmal grösseren Widerstand hat als das andere, so müsste nach der Contacttheorie in dem Elemente mit grossem Widerstand die Polarisation viel geringer, die effective elektromotorische Kraft somit viel grösser sein, als in dem anderen. Der Versuch spricht dagegen, es zeigen beide Elemente absolut dieselbe Kraft, und ausserdem ist diese nicht kleiner, sondern gleich der theoretischen von 0.73 D.

Nach alledem ist die bisher übliche Betrachtungsweise der Vorgänge in einem inconstanten Elemente nicht danach angethan, zur Aufklärung derselben auch nur das Geringste beizutragen. Versuchen wir dagegen, vom Standpunkte der chemischen Theorie der Sache näher zu kommen.

Die chemische Theorie betrachtet als Quelle des elektrischen Stromes einzig und allein die chemischen Vorgänge im Element und setzt die erzeugte elektromotorische Kraft der Wärmetönung dieser Vorgänge proportional. Danach ist klar, dass die Kraft eines Elementes so lange constant bleibt, als in der Natur der chemischen Processe sich nichts ändert, dass aber auch eine jede derartige Änderung von einer entsprechenden Schwankung der elektromotorischen Kraft begleitet werden muss. Im Smee'schen Elemente spielen sich kurz die folgenden Processe ab, während der Auflösung von einem Äquivalent Zink. Es wird die entsprechende Menge Wasser zersetzt — ob direct oder nach Abspaltung von SO_3 ist gleichgiltig, da in letzterem Falle die zur Abspaltung nöthige Wärmemenge sofort wieder ersetzt wird, wenn sich SO_3 mit dem überschüssigen Wasser verbindet. Ein solcher Überschuss von Wasser, in dem das Schwefelsäurehydrat gelöst ist, muss allerdings stets vorhanden sein, wenn die Betrachtungen gelten sollen; es ist auch bekannt, dass, wenn man zu den höchsten Concentrationen übergeht, sich dann die elektromotorische Kraft in der entsprechenden Weise ändert.

Von den Zersetzungsproducten des Wassers wird der Wasserstoff am negativen Pol frei, der Sauerstoff oxydirt das Zink, das weiter in gelöstes schwefelsaures Zinkoxyd überführt wird. Die letzteren Processe liefern, die Wasserzersetzung verbraucht Wärme; die restirende Differenz von 17800 Calorien gibt

schliesslich ein Maass der erzeugten elektromotorischen Kraft (0.732 D.).

Dieser Werth muss constant bleiben, solange sich im Wärmewerth der chemischen Processe nichts ändert, d. h. so lange wir es mit einem idealen Sme'e'schen Elemente zu thun haben. Die Elemente in der Gestalt, wie wir sie gewöhnlich verwenden, genügen aber dieser Bedingung aus zwei Gründen nicht, von denen sich der eine wie der andere leicht beheben lässt, so lange es sich nur um eine wissenschaftliche Untersuchung und nicht um eine praktische Verwerthung der Elemente handelt. Die beiden in Rede stehenden Ursachen haben entgegengesetzte Tendenz, die eine sucht die Kraft des Elementes zu erhöhen, die andere sie zu vermindern; die erste ist die Anwesenheit von freiem Sauerstoff im Wasser, die andere ist die Bildung von Zinksulfatlösung im Elemente.

Wir wollen nun die Wirkung dieser beiden Ursachen genauer erwägen. Dass jedes Wasser, das frei an der Luft steht, eine gewisse Menge Sauerstoff gelöst enthält, darüber kann wohl kein Zweifel herrschen. Jeder, der sich mit galvanischer Polarisation oder mit der Erscheinung der elektrolytischen Convection beschäftigt hat, wird wissen, wie ausserordentlich schwer, ja nahezu unmöglich es ist, Wasser vollkommen luftfrei zu erhalten. Auskochen desselben oder Auspumpen mittelst einer gewöhnlichen Luftpumpe genügt bei Weitem nicht; nur lange dauerndes Stehenlassen im Vacuo einer Quecksilberluftpumpe vermag die absorbirten Gase nahezu vollständig zu entfernen. Enthält aber das Wasser des Sme'e'schen Elementes freien Sauerstoff, dann wird der Wärmewerth der chemischen Processe ein wesentlich anderer. Der Wasserstoff, der sonst am Platin frei werden würde, findet jetzt in dessen Umgebung Sauerstoff vor und verbindet sich mit demselben zu Wasser, wobei wieder eine gewisse Wärmemenge verfügbar wird. Gesetzt den Fall, es wäre am Platin und in der Umgebung desselben eine genügende Sauerstoffmenge vorhanden, um den ganzen Wasserstoff zu oxydiren, welche Wirkung würde dies auf die Kraft des Elementes haben? Durch die Bildung des $ZnSO_4$ und Lösung desselben werden gewonnen 52370 Cal. per Äquivalent, für das gleichzeitig zersetzte Wasser kämen davon in Abzug 34570 Cal.; da aber eine thatsächliche Wasser-

zersetzung nicht eintritt, weil der frei werdende Wasserstoff vom gelösten Sauerstoff sofort wieder oxydirt wird, so entfällt die betreffende Wärmeverminderung vollständig, und es bleiben zur Erzeugung von elektromotorischer Kraft die vollen 52370 Cal. verfügbar; d. h. das Smee'sche Element hätte in diesem äussersten Falle eine Kraft = 2·15 D.

Dieser Fall, dass der ganze Wasserstoff vor seinem Freiwerden wieder oxydirt wird, dürfte wohl sehr selten vorkommen und jedenfalls nur äusserst kurze Zeit dauern; aber ein gewisser Theil desselben wird insolange stets wieder zu Wasser werden, als noch ein Sauerstoffvorrath vorhanden ist und eine diesem Theile entsprechende Erhöhung der elektromotorischen Kraft über die theoretische wird das Element anzeigen. Bedenkt man nun, dass der absorbirte Sauerstoff im Vergleich mit dem entwickelten Wasserstoff stets eine ziemlich beschränkte Menge repräsentirt, so wird man begreifen, warum die Kraft des Smee'schen Elementes, wenn dasselbe frisch in Gebrauch gesetzt wird, stets mit einem Werthe anhebt, der zwischen 0·73 und 2·15 D. liegt und warum dieser Werth in kurzer Zeit auf den theoretischen von 0·73 D. herabsinkt. Dieses Absinken erfolgt eben in dem Maasse, als der Vorrath an Sauerstoff sich erschöpft. Ich unterlasse es vorläufig, auf all' die bekannten Umstände einzugehen, die die Kraft eines solchen Elementes temporär erhöhen, wie: Schütteln, Einblasen von Luft, Herausheben des Platins aus der Flüssigkeit etc.; die Erklärung ergibt sich in jedem einzelnen Falle von selbst. Nur auf ein Factum möchte ich noch aufmerksam machen, das man oft zu beobachten Gelegenheit hat: Schliesst man ein Smee'sches Element, das lufthaltiges Wasser enthält, so bemerkt man ein Auftreten des Wasserstoffes oft erst eine halbe Minute nach Herstellung des Schlusses, was deutlich zeigt, dass die ersten Partien desselben oxydirt wurden. Dessgleichen ist es eine bekannte Erscheinung, dass in einem Wasservoltmeter der Wasserstoff oft erst beträchtlich später erschien, als der Sauerstoff.

Dieser Einfluss des gelösten Sauerstoffes auf die elektromotorische Kraft eines Elementes ist auch schon öfters beobachtet worden, so haben z. B. De Fonvielle und Dehérais¹ gefunden,

¹ Compt. rend. XLVII.

dass Batterien die mit sauerstoffhaltigem Wasser gefüllt sind, beträchtlich stärker wirken, als solche mit luftfreiem. Auch Maryé-Davy ¹ hat gerade in Bezug auf das Smee'sche Element einen bedeutenden Einfluss des gelösten Sauerstoffes auf die elektromotorische Kraft constatirt.

Wenn es sich nun darum handelt, die wirkliche Kraft eines Smee'schen Elementes zu bestimmen, d. h. eines Elementes, dessen Processe dem Schema $\text{Zn}|\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ aq.}|\text{Pt}$ entsprechen, so ist es vor Allem nöthig, sich dem Einflusse des gelösten Sauerstoffes zu entziehen. Da Auskochen, Auspumpen und dergleichen immer nur sehr mangelhaft nützt, so bleibt nichts übrig, als den Sauerstoffvorrath durch die Wasserstoffentwicklung des Elementes selbst sich erschöpfen zu lassen, was, wenn der Widerstand desselben nicht sehr gross ist, stets in kurzer Zeit, meist in 1 bis 2 Minuten, erreicht ist. Man findet dann, wie die nachfolgenden Beobachtungen zeigen werden, die elektromotorische Kraft vollkommen constant und genau gleich dem theoretischen Werthe von 0.73 D.

Nun wäre noch der zweite Umstand zu erwähnen, der die Kraft des Smee'schen Elementes beeinflusst, nämlich die Bildung von Zinkvitriollösung. Die Wirkung dieses Umstandes ist zu bekannt, als dass ich weiter darauf eingehen sollte, ich will nur kurz erwähnen, dass in dem Maasse, als die Zinkvitriollösung neben dem Wasser zersetzt wird, die elektromotorische Kraft des Elementes abnehmen muss, da zu dieser Zersetzung bedeutend mehr Wärme verbraucht wird, als zu der des Wassers. Es lässt sich auch ohne weiters einsehen, dass, sobald der ganze Strom nur mehr durch Zinkvitriollösung gehen kann, dann die Kraft des Elementes auf Null herabsinken muss, indem die ganze durch Verbrennung des Zinkes auf der einen Seite gewonnene Arbeit zur Ausscheidung einer äquivalenten Menge Zinkes auf der anderen Seite verbraucht wird. Man hat dann eben kein Smee'sches Element mehr, sondern Zink und Zink in einer Lösung von Zinkvitriol.

Dieser Einfluss des gelösten Zinkvitriols lässt sich im Experimente aber sehr leicht beheben; man hat zu dem Zwecke nichts

¹ Compt. rend. LIII.

weiter zu thun als das Zink und das Platin in getrennte Gefässe zu geben und diese durch einen Säurebügel mit einander zu verbinden. Zieht man die Glasröhre, die den Bügel bildet, etwa noch auf einer Seite in eine feine Spitze aus, so kann das Element durch Stunden geschlossen bleiben, ohne dass eine irgend merkliche Menge von Zinkvitriol in das Gefäss mit Platin gelangt. Bei einem so zusammengestellten Elemente dauert es in Folge des grösseren Widerstandes natürlich etwas länger, bis der Vorrath von absorbirtem Sauerstoff erschöpft ist.

Ich will nun an die Mittheilung der Beobachtungen gehen; da die Versuche nichts weiter bezweckten, als eine Bestimmung der elektromotorischen Kraft des Smee'schen Elementes, eine Bestimmung die sich jederzeit leicht und ohne Vorbereitungen wiederholen lässt, so glaube ich mich auch in Bezug auf die Mittheilung von Versuchen auf Weniges beschränken zu können. Das Dilemma, welches durch die nun folgenden Versuchsergebnisse gelöst werden soll, will ich noch einmal kurz so formuliren: Die Contacttheorie verlangt, dass die elektromotorische Kraft eines Smee'schen Elementes mit dem Werthe 0.732 D. beginne, dann aber auf einen niedrigeren Werth absinke, der abhängt von der Grösse der entstandenen Polarisation, d. h. auch von der Grösse des Widerstandes; ferner, dass dieselbe sich ändert, je nach der Natur des negativen Metalles. Die chemische Theorie dagegen fordert, dass das Smee'sche Element anfangs eine Kraft habe zwischen 0.732 und 2.15 D., dass dieser Werth absinke bis auf 0.732 D. und von da ab vollkommen constant sei; und zwar gleichgiltig, welches Metall den negativen Pol bildet, so lange dasselbe nicht zu chemischen Veränderungen Anlass bietet. Ferner muss der Werth 0.732 D. auch unabhängig sein vom Widerstande des Elementes.¹

Die nun folgenden Bestimmungen geschahen sämmtlich auf elektrometrischem Wege aus Gründen, auf die ich noch zurückkommen werde. Die Versuchsanordnung war kurz die folgende: Von den beiden Polen des isolirt aufgestellten Elementes gingen Leitungsdrähte zu den Klemmen eines gewöhnlichen, gleichfalls

¹ Die Widerstände der äusseren Schliessungen waren bei allen Versuchen gleich Null zu setzen.

isolirten Contactschlüssels, der den Strom zu schliessen und zu unterbrechen gestattete. Von dem einen Pol ging ausserdem eine Leitung zur Erde und von dem andern eine solche zum Biscuit eines Branly'schen Quadrant-Elektrometers, dessen Quadrantenpaare durch eine Zamboni'sche Säule auf constanter Potentialdifferenz gehalten wurden. Die natürlich mit Fernrohr und Scala abgelesenen Ausschläge waren den elektromotorischen Kräften proportional; letztere wurden auf den Ausschlag eines Normal-Daniell als Einheit bezogen. Bei den folgenden Beobachtungen befanden sich das Zink und das Platin des Smee'schen Elementes in getrennten Gefässen.

Es wurde zunächst der Effect des Normal - Daniell ($\text{Zn} | \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ aq.} | \text{H}_2\text{O} | \text{CuSO}_4 \text{ aq.} | \text{Cu}$) bestimmt. Unter N ist die Ruhelage des Elektrometers, unter A der Ausschlag nach Verbindung mit dem Elemente notirt. Diese Messung geschieht einfach dadurch, dass in der oben gegebenen Anordnung — an Stelle des Smee natürlich das Daniell gesetzt — durch Öffnen des Schlüssels der Strom des vorher in sich geschlossenen Elementes für die Dauer der Messung unterbrochen wird; die elektromotorischen Kräfte werden somit im ungeschlossenen Elemente bestimmt.

Normal-Daniell:

$$\begin{array}{r} N = 685 \\ A = 711 \\ \hline D = 26 \end{array}$$

Der elektromotorischen Kraft von 1 D. entspricht somit eine Ablenkung von 26 Scalentheilen.

Smee's Element. Frisch gefüllt und noch nicht geschlossen:

$$\begin{array}{r} N = 695 \\ A = 725 \\ \hline S = 30 = 1.15 D. \end{array}$$

Das Element hatte somit, bevor noch Wasserstoffentwicklung eintrat, eine Kraft von $\frac{30}{26} = 1.15 D.$ Nun wurde dasselbe ohne

äusseren Widerstand in sich selbst geschlossen und von Zeit zu Zeit eine Bestimmung gemacht; die Unterbrechung während der Messung dauerte nie länger als $\frac{1}{4}$ Minute. Unmittelbar nach der ersten Beobachtung ergab sich nach kurzer Schliessung des Elementes:

$$\begin{array}{r} N = 698 \\ A = 720 \\ \hline S = 22 = 0.81 D. \end{array}$$

Von der nächsten Beobachtung ab war schon der Werth constant wie aus Folgendem hervorgeht:

$$\begin{array}{r} N = 699 \\ A = 718 \\ \hline S = 19 = 0.731 D. \end{array}$$

$$\begin{array}{r} N = 698 \\ A = 717 \\ \hline S = 19 = 0.731 D. \end{array}$$

$$\begin{array}{r} N = 700.5 \\ A = 719.5 \\ \hline S = 19 = 0.731 D. \end{array}$$

$$\begin{array}{r} N = 700 \\ A = 718.5 \\ \hline S = 18.5 = 0.712 D. \end{array}$$

$$\begin{array}{r} N = 703.5 \\ A = 722.5 \\ \hline S = 19 = 0.731 D. \end{array}$$

$$\begin{array}{r} N = 701 \\ A = 720 \\ \hline S = 19 = 0.731 D. \end{array}$$

$$\begin{array}{r} N = 703.5 \\ A = 723 \\ \hline S = 19.5 = 0.748 D. \end{array}$$

$$\begin{array}{r} N = 704 \\ A = 723 \\ \hline S = 19 = 0.731 D. \end{array}$$

$$\begin{array}{r} N = 703.5 \\ A = 722.5 \\ \hline S = 19 = 0.731 D. \end{array}$$

$$\begin{array}{r} N = 737 \\ A = 756 \\ \hline S = 19 = 0.731 D. \end{array}$$

$$\begin{array}{r} N = 742 \\ A = 761 \\ \hline S = 19 = 0.731 D. \end{array}$$

Zur Controlle wurde schliesslich noch ein Mal der Ausschlag des Daniell bestimmt:

$$\begin{array}{r} N = 735 \\ A = 761 \\ \hline D = 26 \end{array}$$

und mit dem anfänglichen Werthe vollkommen übereinstimmend gefunden. Das Sme e'sche Element war während dieser Versuchsreihe über eine Stunde geschlossen gewesen, ohne dass, wie man sieht, seine Kraft im Geringsten vom theoretischen Werthe (0.732 D.) abgewichen wäre. Dagegen ist der Einfluss des gelösten Sauerstoffes bei den ersten beiden Beobachtungen ganz in der Weise bemerkbar, wie es die chemische Theorie fordert; allein die Existenz einer galvanischen Polarisation wird durch nichts fühlbar.

Eine weitere Versuchsreihe, die mit demselben Elemente angestellt wurde, ergab vollkommen identische Resultate; es wurde dasselbe erst durch 5 Minuten geschlossen und dann während der darauffolgenden 1½ Stunden die folgenden fünf Bestimmungen gemacht:

$$\begin{array}{ll} S = 0.731 & S = 0.731 \\ S = 0.731 & S = 0.731 \\ S = 0.731 & \end{array}$$

Hat man also das Zink und Platin in getrennten Gefässen, so dass das gelöste Zinkvitriol nicht so bald zum Platin gelangen kann, so bleibt die elektromotorische Kraft vollkommen constant, auch wenn das Element durch 1½ Stunden geschlossen bleibt.

Befindet sich, wie dies gewöhnlich der Fall ist, das Zink und Platin in demselben Gefäss, so genügt natürlich schon ein momentaner Schluss, um durch die reichliche Wasserstoffentwicklung das Wasser am Platin sauerstofffrei zu machen; allein die elektromotorische Kraft bleibt nicht lange auf dem theoretischen Werthe, sondern sinkt, sobald die Zinkvitriollösung merklich an der Elektrolyse participirt. Die folgenden Zahlen geben hierfür ein Beispiel. Es wurden an einem solchen Elemente successive die Kräfte beobachtet:

$$S = 0.74$$

$$S = 0.74$$

$$S = 0.73$$

$$S = 0.72$$

$$S = 0.73$$

Dabei war das Element durch eine halbe Stunde geschlossen. Nach einer weiteren halben Stunde sank die Kraft auf 0.70 und später auf 0.60 ab.

Die vorstehenden Resultate schliessen sich enge an die Consequenzen der chemischen Theorie an, sie widersprechen dagegen vollständig den Folgerungen der Contacttheorie. Nicht nur, dass die bei reichlicher Wasserstoffentwicklung beobachtete elektromotorische Kraft vollkommen mit der theoretischen, ohne Rücksicht auf eine etwaige Polarisation berechneten übereinstimmt, es zeigt sich auch, dass diese Kraft vom Widerstande des Elementes, also von der Stromstärke unabhängig ist. Bei den zuerst mitgetheilten Versuchen waren die getrennten Gefässe für Zink und Platin durch ein in eine Capillare ausgezogenes Glasröhrchen verbunden, der Widerstand des Elementes somit ausserordentlich viel grösser als im zweiten Falle; nichtsdestoweniger ergaben sich dieselben Werthe. Der Contacttheorie zu Folge müsste aber die Polarisatiou sich namentlich mit der Stromstärke ändern.

Mit den vorstehenden Versuchen stimmen auch die wenigen verlässlichen Zahlen anderer Beobachter sehr gut überein. So fand z. B. Crova¹ die elektromotorische Kraft eines im Vacuo untersuchten Smee'schen Elementes anfänglich gleich 0.800 D. und später auf dem Werthe 0.735 D. ganz constant. Man sieht, dass Spuren des absorbirten Sauerstoffes auch im Vacuo noch zurückbleiben. Gleichermassen fand Naccari² die Kraft eines Smee'schen Element, wenn dasselbe noch nicht geschlossen war, gleich 1.25 D., nach kurzem Schluss aber schon = 0.742 D.

Es ist auffallend, dass die Beziehungen dieser Zahlen zu den Folgerungen der beiden Theorien und zu der sogenannten Polarisation in Elementen nicht längst bemerkt wurden; es mag wohl der Umstand mit dazu beigetragen haben, dass die Kräfte solcher inconstanter Elemente meist nach einer Compensationsmethode

¹ Pogg. Ann. CLIII.

² Cimento (2) IX.

auf galvanometrischem Wege gemessen wurden. Es lässt sich leicht übersehen, dass man auf diesem Wege zu ganz falschen Vorstellungen gelangen musste; denn da das compensirende Element, das stets stärker sein muss als das zumessende Smee'sche, am Platin des letzteren Sauerstoff entwickelt, so ist klar, dass auf diese Weise die Kraft des Smee viel zu gross gefunden werden wird. Ich habe zur Controle solche Messungen nach der Poggendorff'schen Compensationsmethode mit einem Siemens'schen Universalgalvanometer ausgeführt und folgende Resultate erhalten:

Das compensirende Element war ein Bunsen, das zu bestimmende ein Smee, dessen Zink und Platin sich in getrennten Gefässen befanden. Das Vergleichselement war ein Daniell. Blieb die Verbindung der Elemente Smee und Bunsen mit dem Galvanometer beständig geschlossen, so war $S = 1.12 D.$ und vollkommen constant. Das bedeutet nichts Anderes, als jenen Werth des Smee, der dem Gleichgewichtszustande zwischen Verbrauch von Sauerstoff (am Platin) durch den Strom des Smee, und Erzeugung von Sauerstoff durch den Strom des Bunsen ebendasselbst entspricht.

Lässt man aber das Smee'sche Element in sich selbst geschlossen und stellt man die Verbindung desselben mit den übrigen Theilen nur momentan zur Messung her, so sinkt der beobachtete Werth sofort auf $0.73 D.$ und bleibt constant, wie lange man auch das Element für sich geschlossen lassen mag.

Wir wollen nun noch die Vorgänge in einem Volta'schen Elemente untersuchen, d. i. in einem Smee'schen, dessen Platin durch reines Kupfer ersetzt ist. Nach der chemischen Theorie wird ein solches Element sich nicht von einem Smee'schen unterscheiden, nach der Contacttheorie dagegen wesentlich, und zwar schon aus dem Grunde weil die Polarisation des Kupfers durch Wasserstoff eine andere sein soll, als die des Platins.

Das Experiment entscheidet auch hier wieder zu Gunsten der chemischen Theorie, indem sich die elektromotorische Kraft eines Volta'schen Elementes genau so gross ergibt, als die eines Smee'schen. Die Versuchsanordnung war im Folgenden genau dieselbe wie im Vorangehenden, das Zink und Kupfer befanden sich wieder in getrennten Gefässen. In einem frisch gefüllten

Elemente wurden successive die folgenden Werthe für die elektromotorische Kraft, das Daniell als Einheit gesetzt, erhalten:

0·827	0·731
0·748	0·731
0·731	0·731
0·731	0·731

Während der Dauer dieser Versuchsreihe war das Element durch $1\frac{1}{2}$ Stunden geschlossen und, wie man sieht, nicht vollkommen constant. Der höhere Werth der ersten Beobachtung hat seinen Grund wieder in der Anwesenheit von freiem Sauerstoff genau wie beim Sme'e'schen Elemente. Es kann vorkommen, wenn die entwickelte Wasserstoffmenge nicht hinreicht, den gelösten Sauerstoff zu beseitigen, dass letzterer das Kupfer direct oxydirt; dadurch entwickelt sich natürlich ein Strom in entgegengesetzter Richtung, wie der durch die Oxydation des Zinkes hervorgerufene und die Kraft des Elementes erscheint zu klein. Man erkennt das Vorhandensein dieser Wirkung nicht nur sofort am Elektrometer, sondern auch an der Schwärzung des vorher blanken Kupfers. Sollen also unsere Betrachtungen auch auf das Volta'sche Element anwendbar sein, so muss dafür gesorgt sein, dass das Kupfer nicht selbst chemische Veränderungen erleidet, also vollkommen blank bleibt.

Ist der Widerstand des Elementes nicht gar zu gross, also die entwickelte Wasserstoffmenge nicht gar zu gering, so kann man das Kupfer bei Stunden langem Gebrauche ganz intact erhalten. Es ist selbstverständlich, dass die mitgetheilten Versuche sich nur auf diesen Fall erstrecken.

Zum Beweise, dass auch hier die Stromstärke keinen Einfluss auf die elektromotorische Kraft hat, wie es die Contacttheorie fordert, führe ich noch die folgenden Versuche an, bei denen sich das Kupferblech und das Zink in demselben Gefässe befanden. Es wurden gleich vom Anfang an die Werthe erhalten:

0·731	0·731
0·731	0·731
0·731	

Das Element war nahezu $\frac{1}{2}$ Stunde geschlossen, im weiteren Verlauf sank allmählig die Kraft auf 0·6 D. in Folge der Zersetzung der Zinkvitriollösung.

Diese Versuche — ich halte es nicht für nöthig, deren mehrere anzuführen, da sie alle vollkommen identisch ausfielen — zeigen also, dass zwischen einem Smee'schen und einem Volta'schen Elemente kein Unterschied besteht, dass beide constante und unpolarisirbare Elemente sind. Dasselbe Resultat ergibt sich, wenn wir das Platin des Smee'schen Elementes etwa durch Kohle ersetzen; dass Beetz¹ für diesen Fall den Werth 1·31 D. erhielt, kann seinen Grund nur darin haben, dass derselbe nach der Compensationsmethode gewonnen wurde, einer Methode, die nach dem oben Auseinandergesetzten sich hier nicht anwenden lässt, weil sie zu grosse, und zwar in unbestimmtem Masse zu grosse Werthe liefert. Dasselbe gilt von dem Werthe für das Smee'sche Element, den Beetz (l. c.) zu 1·61 D. angibt. Diese Zahl beweist nur, wie viel Sauerstoff durch das compensirende Element am Platin des Smee ausgeschieden wurde. Hätte diese Menge hingereicht, den ganzen vom Smee'schen Elemente gelieferten Wasserstoff zu oxydiren, so würde man auf diese Weise sogar den Werth 2·15 D. erhalten haben. Es hat also dieser Werth gar keine fixe Bedeutung.

Es ist nicht möglich, hier auf alle Einzelheiten der sehr umfangreichen Literatur einzugehen; die vielen Irrthümer, theils in Anschauungen, theils in Zahlen, ergeben und lösen sich von selbst, sobald man den Boden der Contacttheorie verlässt. Nur auf Einiges möchte ich noch aufmerksam machen; es gibt z. B. Gerland² die elektromotorischen Kräfte des Smee'schen Elementes sehr verschieden an, je nachdem das Platin durch Cu, Ag oder Au ersetzt ist, allein bei einer genauen Prüfung der Sache überzeugt man sich leicht, dass diese Differenzen verschwinden, sobald man mit sauerstofffreien Flüssigkeiten arbeitet. Dasselbe gilt von den Kräften der Combinationen: $\text{Cu} | \text{H}_2\text{O} | \text{Ag}$; $\text{Cu} | \text{H}_2\text{O} | \text{Au}$; $\text{Cu} | \text{H}_2\text{O} | \text{Pt}$, welche Gerland gleichfalls verschieden angibt; in Wasser, welches keinen Sauerstoff absorbirt enthält, sind diese Kräfte sämmtlich gleich Null.

¹ Wied. Ann. V.

² Pogg. Ann. CXXXVII.

Man hat, wie mir scheint, auch die Rolle, die depolarisirende Substanzen im Smee'schen Elemente spielen, bisher nicht ganz richtig aufgefasst. Wenn das Platin von irgend einem Superoxyd, z. B. Braunstein, umgeben ist, so hat man die Ursache der verstärkenden Wirkung desselben darin gesucht, dass der Wasserstoff verhindert wird, sich am Platin abzusecheiden und dasselbe zu polarisiren.¹ In Wahrheit wächst aber die elektromotorische Kraft desshalb, weil der Wasserstoff wieder zu Wasser oxydirt wird, daher von der aus der Oxydation des Zinkes stammenden Wärmemenge (äquivalent 2·15 D.) nichts zur Wasserzersetzung verbraucht wird.

Es ist auch durchaus nicht gleichgiltig — wie es die Contacttheorie wohl annehmen muss — auf welche Weise der Wasserstoff gehindert wird, das Platin zu polarisiren. Bedecken wir letzteres z. B. mit Kupferoxyd, so dass der Wasserstoff bei seiner Rückbildung Kupfer reduciren muss, so wird nur ein Theil der Verbrennungswärme des Wasserstoffes wiedergewonnen und die elektromotorische Kraft liegt zwischen 0·732 und 2·15 D. Wird der Wasserstoff durch in der Flüssigkeit freien Sauerstoff oxydirt, so wird die ganze Verbrennungswärme desselben gewonnen und die Kraft ist = 2·15 D. Stammt endlich der oxydirende Sauerstoff aus einer Verbindung, aus der er sich unter Wärmeentwicklung loslöst — und dies ist eben bei den Superoxyden der Fall — so wird noch mehr Wärme gewonnen, als die Wasserzersetzung erfordert, und die elektromotorische Kraft des Elementes steigt über 2·15 D. Das ist in der That der wahre Grund der ausserordentlichen Wirkung von Superoxyden in der galvanischen Kette.

Fassen wir die Resultate der vorliegenden Untersuchung kurz zusammen, so erhalten wir Folgendes:

Eine sogenannte galvanische Polarisation in Elementen gibt es nicht, jedes Element ist unpolarisirbar. Die schon von W. Thomson² auf Grund der chemischen Vorgänge im Elemente vermuthete Beziehung, dass die Natur des negativen Poles gleichgiltig sei, bestätigt sich vollkommen, so lange natürlich derselbe nicht selbst chemisch verändert wird. Ein Smee'sches Element

¹ Beetz, Pogg. Ann. CL.

² Phil. Mag. (4) II.

nach dem Schema $\text{Zn} \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ aq.} \mid \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ aq.} \mid \text{Pt.}$ zusammengestellt und wirkend, ist absolut constant.

Fragen wir schliesslich, woher es kommt, dass ein Daniell'sches Element, den Einfluss des freien Sauerstoffes nicht in gleichem Maasse zeigt, wie ein Smee'sches, so ist die Antwort darauf die: 1. eine concentrirte Kupfervitriollösung absorbirt beträchtlich weniger Sauerstoff als angesäuertes Wasser; 2. der aus der Wasserzersetzung stammende Wasserstoff findet reichlich CuSO_4 zur Reduction des Kupfers vor, es wird also nur der weitaus kleinste Theil desselben von freiem Sauerstoff oxydirt werden, und 3. ist es eine bekannte Thatsache, dass ein noch so sorgfältig zusammengestelltes Daniell'sches Element, wenn es lange offen gestanden, eine etwas grössere elektromotorische Kraft besitzt, als wenn es geschlossen war, ein Beweis, dass der Unterschied zwischen einem Daniell'schen und einem Smee'schen Elemente einzig und allein ein quantitativer, nicht aber ein qualitativer ist.
