

Notiz über die Zerlegung der elektromotorischen Kräfte galvanischer Elemente in ihre Potentialdifferenzen.¹

Von Dr. James Moser.

(Aus dem physikalisch-chemischen Laboratorium der Wiener Universität.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 21. Juli 1887.)

Ich beehre mich mitzuthemen, dass ich die elektromotorische Kraft galvanischer Elemente experimentell in ihre Summanden zerlegen konnte. Diese Summanden sind die Potentialdifferenzen an den Grenzflächen der Elektrolyte. Ich konnte diese Summanden einzeln beobachten und ihre berechnete Summe fand ich in Übereinstimmung mit der gemessenen elektromotorischen Gesamtkraft des Elementes.

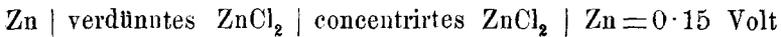
Im Anschluss an die Experimentaluntersuchungen des Herrn Gabriel Lippmann von 1875 über Quecksilberelektroden einerseits und andererseits an die von C. F. Varley von 1870 über die condensatorischen Wirkungen an Elektrodenflächen hat Herr v. Helmholtz den Satz ausgesprochen, „dass, wenn eine schnell abtropfende und übrigens isolirte Quecksilbermasse durch die tropfende Spitze mit einem Elektrolyten in Berührung ist, das Quecksilber und der Elektrolyt kein verschiedenes Potential haben können.“ Herr W. Ostwald macht in seinem Lehrbuche der allgemeinen Chemie, II. 489, auf diese Tropfelektroden aufmerksam und benützt sie bereits als ein Mittel zur Bestimmung von Potentialdifferenzen.

Mich interessirten diese Tropfelektroden zunächst deshalb, weil ich in ihnen ein Mittel erblickte, Sitz und Grösse der treiben-

¹ Akadem. Anzeiger Nr. XIX.

den Kräfte beim Concentrationsstrom zu bestimmen. Bei diesen Strömen, über welche ich zuletzt vor einem Jahr und zwei Jahren der kaiserlichen Akademie Mittheilung machte, ist die Metall-contactkraft ganz ausgeschlossen.

Ich fand die elektromotorische Kraft einer Kette



Dann bestimmte ich mittelst Tropfelektrode, indem ich die absoluten Werthe der Kräfte an den Grenzflächen mit v , f , c bezeichne

$$\left. \begin{aligned} v &= 1.10 \text{ Volt} \\ c &= 0.98 \text{ Volt} \\ f + c &= 0.95 \text{ Volt} \end{aligned} \right\} \text{ vom Metall zur Flüssigkeit.}$$

Der Kraft an der Anode 1.10 wirkt also erstens die Kraft an der Kathode 0.68 und ferner die Kraft an der Grenze der verdünnten und concentrirten Lösung 0.27, im Ganzen 0.95 entgegen, so dass die resultirende Summe 0.15 ist, was mit der Beobachtung stimmt.

Jetzt stellte ich ein Daniell'sches Element aus drei Gläsern und Hebern zusammen und fand mittelst Tropfelektrode

$$\left. \begin{aligned} \text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 &= 198 \\ \text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 \mid \text{CuSO}_4 &= 232 \\ \text{Cu} \mid \text{CuSO}_4 &= 40 \end{aligned} \right\} \text{ vom Metall zur Flüssigkeit.}$$

Hieraus folgt die Totalkraft $= 232 - 40 = 192$, was wiederum mit der directen Beobachtung 1 Dan $= 192$ genau stimmt.

Ebenso ergab sich beim Latimer-Clark-Element

$$\text{Zn} \mid \text{ZnSO}_4 = 183 \text{ vom Metall zur Flüssigkeit,}$$

$$\text{Hg} \mid \text{HgSO}_4 \mid \text{ZnSO}_4 = 62 \text{ von der Flüssigkeit zum Metall!}$$

Hier addirt sich $183 + 62 = 245 (= 1.43 \text{ Volt})$, was mit der directen Beobachtung wieder genau übereinstimmt.

Diese exacte Übereinstimmung der berechneten Summe mit der Beobachtung lässt für die Contactkraft der Metalle untereinander keinen Spielraum mehr übrig.