

Die Zerlegung der elektromotorischen Kräfte galvanischer Elemente.

Von **Julius Miesler.**

(Aus dem physik.-chem. Laboratorium der k. k. Universität in Wien.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. November 1887.)

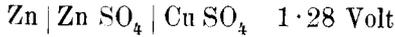
Durch die Anwendung von Quecksilber-Tropfelektroden sind wir im Stande, die elektromotorischen Kräfte beliebiger, aus mehreren Flüssigkeiten bestehenden Elemente zu zerlegen und den Sitz der verschiedenen Potentialdifferenzen zu bestimmen. Die durch Messung mit den Tropfelektroden gewonnenen Resultate können wir dann dadurch auf ihre Richtigkeit prüfen, dass wir die Summe aller der gemessenen Potentialdifferenzen mit der gesammten elektromotorischen Kraft des untersuchten Elementes vergleichen. In dieser Weise hat zuerst Herr Dr. J. Moser (Wien, Anzeiger 1887, XIX, Monatshefte für Chemie, VIII. Bd., VIII. Heft, 1887) Messungen am Daniell'schen und Latimer-Clark-Element vorgenommen. Eine weitere Anzahl in der Praxis gebräuchlicher Elemente bildeten den Gegenstand meiner Untersuchung. Gemessen wurden die Potentialdifferenzen am Kreiscompensator des Universalgalvanometers von Siemens und Halske und mit einem sehr constanten Normal-Daniell verglichen. Diese Art der Messung gewährt grössere Sicherheit und Genauigkeit als die mittelst des Quadranten-Elektrometers.

1. Daniell-Element.

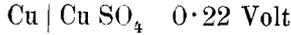
Ich wiederholte die Beobachtung am Daniell-Elemente mit neuer Quecksilbertropfelektrode und fand dieselben Werthe wie Herr Dr. J. Moser. Die Gesamtkraft des untersuchten Daniell-Elementes betrug 1·06 Volt, ebenso viel wie die elektromotorische Kraft meines Normal-Daniell. Die Kraft betrug zwischen



vom Metall zur Flüssigkeit,



vom Metall zur Flüssigkeit,

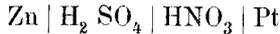


vom Metall zur Flüssigkeit.

Die Potentialdifferenz zwischen Kupfer und Kupfersulfat subtrahirt sich somit von der Summe der beiden anderen Kräfte, und wir erhalten wieder 1·06 Volt, was mit der anfangs gemessenen elektromotorischen Kraft des Elementes stimmt.

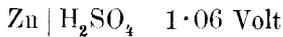
2. Grove-Element.

Es wurde ein solches Element nach dem Schema



mit verdünnter Salpeter- und Schwefelsäure aus drei Gläsern und zwei Hebern gebildet. Die ganze elektromotorische Kraft des so gebildeten Elementes fand ich gleich 1·62 Volt.

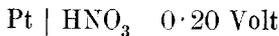
Die Potentialdifferenz ergab sich zwischen



vom Metall zur Flüssigkeit,



vom Metall zur Flüssigkeit,



von der Flüssigkeit zum Metall.

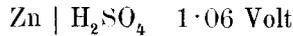
Hier addiren sich alle drei Potentialdifferenzen und geben die ursprünglich bestimmte elektromotorische Kraft zur Summe. Concentrirte Salpetersäure habe ich vorläufig nicht angewendet, weil ich bis jetzt noch keine Vorrichtung besitze, um das bereits abgetropfte Quecksilber vor dem Angriff der concentrirten Salpetersäure zu schützen.

3. Bunsen-Element.

a) mit Salpetersäure.

Auch hier verwendete ich aus dem eben angeführten Gründe keine concentrirte, sondern verdünnte Salpetersäure. Die elektromotorische Kraft meines, ähnlich dem Grove'schen zusammengestellten Elements war 1·77 Volt,

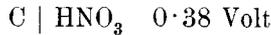
die Kraft zwischen



vom Metall zur Flüssigkeit,



vom Metall zur Flüssigkeit,



von der Flüssigkeit zum Metall.

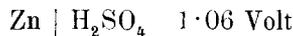
Hier addiren sich wiederum sämtliche Potentialdifferenzen und geben bis auf einen Fehler von 0.01 Volt die anfängliche elektromotorische Kraft des Elementes.

b) Mit Chromsäure.

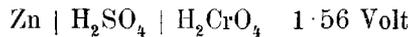
Bei dieser Abänderung des eigentlichen Elementes stand die Kohle in einem Gefässe, das eine Lösung von doppeltchromsaurem Natron und Schwefelsäure enthielt.

Elektromotorische Kraft = 2.18 Volt.

Die Potentialdifferenz betrug zwischen



vom Metall zur Flüssigkeit,



vom Metall zur Flüssigkeit,



von der Flüssigkeit zur Kohle.

Die Summe ist gleich der anfangs beobachteten Kraft.

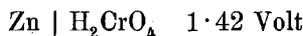
4. Grenet-Element.

(Flaschen-Element, Tauch-Element genannt.)

Bei diesem Elemente befanden sich ein Kohlenstab und ein Zinkstab in einem einzigen Glase, in dem wieder eine Lösung von doppeltchromsaurem Natron mit Schwefelsäure war.

Das Element gab 2.02 Volt.

Die Kraft war zwischen



vom Metall zur Flüssigkeit,



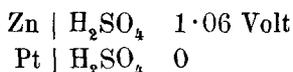
von der Flüssigkeit zur Kohle.

Beide Kräfte summiren sich und geben bis auf eine Differenz von 0·01 die anfängliche Kraft.

5. Smee-Element.

Hier fand ich, dass der eine der Summanden, die Potentialdifferenz zwischen Platin und der verdünnten Schwefelsäure verschwindet.

Das Element hatte eine elektromotorische Kraft von 1·06 Volt. Die Potentialdifferenz war zwischen



Somit dient die gasfreie Platinelektrode, welche also in die Thätigkeit des Elementes activ nicht eingreift, bloss als ableitende Elektrode für das Potential der Schwefelsäure.

6. Lalande-Element.

Dieses Element, aus einem Glase mit Ätzkali gebildet, in das ein Zinkstab und ein kleines Gläschen tauchten, in dem sich ein Kupferblech, umgeben von Kupferoxyd, befand, gab eine elektromotorische Kraft von 1·17 Volt.

Die Potentialdifferenz betrug zwischen



vom Metall zur Flüssigkeit,



vom Kupfer, beziehungsweise Kupferoxyd zur Flüssigkeit.

Demnach subtrahirt sich die Kraft zwischen Kupferoxyd und Ätzkali von der Potentialdifferenz zwischen Zink und Ätzkali, wodurch wir die anfänglich beobachtete Kraft 1·17 Volt erhalten.

7. Leclanché-Element.

Es wurde nach dem Schema



mittelst eines Glases gebildet, das Chlorammonium in gesättigter Lösung enthält. In das Glas tauchten ein Zinkstab und ein kleines Gläschen mit gekörntem Pyrolusit (MnO_2), vermengt mit Kohle; ein Kohlenstab bildete die ableitende Elektrode. Das so

zusammengestellte Leclanché-Element besass eine elektromotorische Kraft von 1·68 Volt.

Die Potentialdifferenz betrug zwischen



vom Metall zur Flüssigkeit,

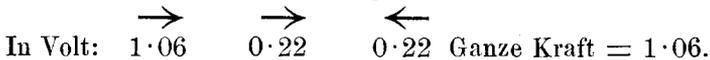


vom Chlorammonium zur Kohle und zum Pyrolusit.

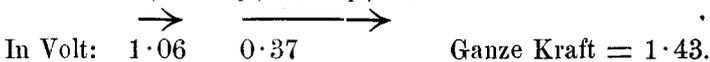
Die Summe der sich addirenden Kräfte ist gleich 1·68 Volt, der ursprünglich beobachteten Kraft des Elementes.

Hieran schliesse ich der Anschaulichkeit halber eine Zusammenstellung aller bereits bestimmten und in ihre Summanden zerlegten Elemente.

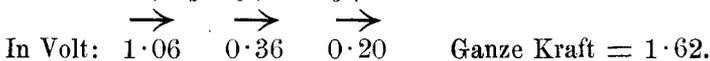
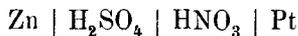
Daniell-Element (Moser).



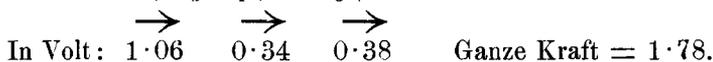
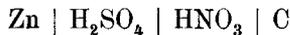
Latimer-Clark-Element (Moser).



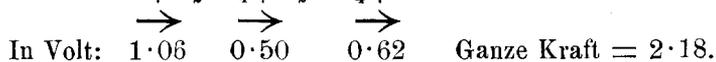
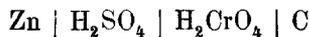
Grove-Element.



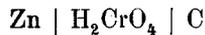
Bunsen-Element (mit Salpetersäure).



Bunsen-Element (mit Chromsäure).



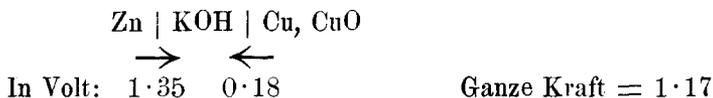
Grenet-Element.



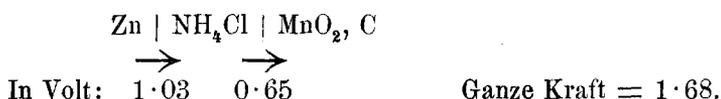
Smee-Element.



Lalande-Element.



Leclanché-Element.



Die Messungen der die einzelnen Summanden einer galvanischen Kette darstellenden Potentialdifferenzen gewähren einen Einblick in die innere Thätigkeit der Elemente. Jene Ketten, bei denen die Potentialdifferenz zwischen der positiven Elektrode und der sie umgebenden Flüssigkeit sich zu den übrigen Potentialdifferenzen in der Kette addirt, sind die stärksten, so das Latimer-Clark-, Bunsen-, Grove- und Leclanché-Element. Bei einem der untersuchten Elemente, dem Smee-Element, war zwischen der positiven Elektrode und der Flüssigkeit keine Differenz. Endlich bei der dritten Gruppe von Elementen, dem Daniell- und Lalande-Elemente, subtrahirte sich die Potentialdifferenz zwischen der positiven Elektrode und der sie umgebenden Flüssigkeit von den übrigen Potentialdifferenzen.

Die Messungen fortsetzend, werde ich seinerzeit die Ehre haben, über andere praktisch und theoretisch interessante Elemente der Akademie zu berichten.