IV. Ueber die Abhängigkeit der electromotorischen Kraft eines reversiblen Elementes von dem Druck, welcher auf die Flüssigkeit des Elementes ausgeübt wird; von F. Niemöller.

In Folgendem soll eine Formel für die Abhängigkeit der electromotorischen Kraft eines reversiblen Elementes von dem auf der Flüssigkeit lastenden Drucke entwickelt werden, welche freilich kaum eine experimentelle Bestätigung finden dürfte, da die Aenderung der Kraft nur für bedeutende Druckkräfte messbar, aber theoretisch nicht ohne Wichtigkeit ist.

Dass eine solche Abhängigkeit existiren muss, leuchtet sofort ein, wenn man bedenkt, dass die Flüssigkeit eines Elementes um so weniger zusammendrückbar ist, je mehr Salz sie enthält. Wenn der Strom nun z. B. beim Durchgang durch das Element Salz bildet, während die Flüssigkeit einem hohen Druck ausgesetzt ist, so wird die Flüssigkeit wegen des sich neu bildenden Salzes eine stärkere Elasticität bekommen, sie wird sich ausdehnen und dabei Arbeit leisten. Diese Arbeit fällt fort, wenn die Lösung keinem äusseren Druck ausgesetzt ist. Es muss demnach unter hohem Druck wegen der hinzukommenden Ausdehnungsarbeit die electromotorische Kraft geringer sein, als unter normalem Atmosphärendruck, wenigstens bei den Elementen mit einer Flüssigkeit, wo der Strom der Kette Salz bildet.

Eine solche reversible Kette ist die von Hrn. Helmholtz¹⁾ angegebene Chlorzink-Calomelkette; die Anode ist Calomel auf Quecksilber, die Kathode amalgamirtes Zink, die Flüssigkeit eine Lösung von Zinkchlorid. Der vom Element erzeugte Strom bildet Zinkchlorid, welches sich in der nicht gesättigten Flüssigkeit auflöst.

Es sei s das Gewicht des Salzes, w das des Wassers in der Flüssigkeit der Kette, v das Volumen, π der Druck, ϑ die absolute Temperatur, welche constant erhalten werde.

1) Helmholtz, Berl. Ber. 1882. p. 22.

Ferner bezeichne F die freie Energie¹⁾ der Flüssigkeit, welche Function von w , s , v oder π und von ϑ ist.

Wie Hr. Helmholtz gezeigt hat, stellt bei allen in constanter Temperatur vorgehenden Uebergängen die Function F die potentielle Energie des Systems dar. Nimmt also das Volumen um dv zu, so nimmt F um $(\partial F/\partial v) dv$ ab, die geleistete äussere Arbeit ist πdv , also ist:

$$(1) \quad -\frac{\partial F}{\partial v} = \pi.$$

$-(\partial F/\partial s) ds$ ist die Arbeit, welche die Salzlösung leisten kann, wenn die Salzmenge ds hinzutritt. — Es gehe nun während der Zeiteinheit ein Strom J durch das Element, die magnetische Stromeinheit scheide in der Zeiteinheit (Secunde) die Salzmenge q aus, so ist die äussere Arbeit, welche die Lösung während dieses reversiblen Vorganges verrichtet, gleich $-(\partial F/\partial s) qJ$.

Ist aber A der Theil der electromotorischen Kraft, welcher von der Concentration abhängt, so ist AJ die Stromarbeit in der Secunde. Da nun die Abnahme der freien Energie der Lösung gleich dieser Stromarbeit sein muss, so ist unter Weglassung des Factors J :

$$(2) \quad -\frac{\partial F}{\partial s} \cdot q = A.$$

A ist in magnetischem Maass auszudrücken.

Aus den Gleichungen (1) und (2) muss man F eliminiren. Wir brauchen dazu noch eine Beziehung zwischen v und π . Ist v_0 das Volumen der Flüssigkeit beim Druck Null, so ist $v = v_0(1 - \mu\pi)$, wo μ eine (kleine) von der Concentration abhängige Constante ist. Dadurch geht (1) über in:

$$(1_a) \quad -\frac{\partial F}{\partial v} = \frac{v_0 - v}{\mu v_0}.$$

Wir setzen noch $w/s = h$, so ist μ blos Function von h . Differenziren wir (2) nach v und (1_a) nach s , so folgt:

$$\frac{\partial A}{\partial v} = \frac{(v_0 - v) q h}{v_0 \mu^2 s} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial h}.$$

$$\text{Da:} \quad \frac{\partial A}{\partial v} = \frac{\partial A}{\partial \pi} \cdot \frac{\partial \pi}{\partial v} = -\frac{1}{\mu v_0} \cdot \frac{\partial A}{\partial \pi} \quad \text{ist,}$$

1) Helmholtz, l. c.

so ist:
$$\frac{\partial A}{\partial \pi} = - \frac{\pi q h v_0}{s} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial h}.$$

Ist σ das spezifische Gewicht der Lösung, so ist:

$$\sigma v_0 = w + s = s(1 + h),$$

also endlich:

$$(3) \quad \frac{\partial A}{\partial \pi} = - \frac{\pi q h (1 + h)}{\sigma} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial h}.$$

Durch Integration folgt aus (3), wenn noch A_0 die electromotorische Kraft beim Druck Null ist:

$$(4) \quad A = A_0 - \frac{\pi^2 q h (1 + h)}{2\sigma} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial h}.$$

Die Aenderung der electromotorischen Kraft ist also dem Quadrate des Druckes proportional.

Um wenigstens die Grössenordnung der Aenderung festzustellen, benutzen wir die Angabe, dass bei einer Lösung von gleichen Gewichtstheilen Wasser und Schwefelsäure ($h = 1$) $\partial u / \partial h$ etwa $= 10^{-5}$ ist, wenn der Druck in Atmosphären angegeben wird. Rechnen wir aber mit absoluten Maassen unter Zugrundelegung der Einheiten Millimeter, Milligramm, Secunde, und ist der Druck gleich P Atmosphären, so ist: $\pi = 1,033.9811 \cdot 10^6 \cdot 10^{-2} P$ oder:

$$\pi = 1,013 \cdot 10^8 P, \text{ demnach ist:}$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial h} = \frac{10^{-5}}{1,013 \cdot 10^8}, \text{ nehmen wir } q = \frac{1}{10} \text{ mg an und } \sigma = 1,$$

so ist die Abnahme gleich $100 P^2$, und in Daniell ausgedrückt etwa gleich $P^2/10^9$.

Da man nach der Angabe von Hrn. Helmholtz mit einem sehr empfindlichen Galvanometer noch Unterschiede von einem Milliontel der Kraft eines Daniell'schen Elementes nachweisen kann, so würde sich die Abnahme der Kraft bei einem Druck von 30 bis 40 Atmosphären zeigen.

Als zweites Beispiel betrachten wir eine reversible Kette mit einer Flüssigkeit, deren Electroden aus gleichem Metall bestehen, demselben, welches auch in der Flüssigkeit aufgelöst ist. (Kupferplatten in Kupfersulfat). An der Anode sei die Lösung verdünnter als an der Kathode. Dann geht

nach Helmholtz¹⁾ ein Strom durch die Flüssigkeit von der verdünnten Lösung zur concentrirten.

Wir nehmen der Einfachheit halber an, dass die beiden Electroden sich in Bechern A und K befinden, welche durch einen Heber verbunden sind. F_a sei die freie Energie der verdünnten Lösung im Becher A , F_* die der concentrirten Lösung in K . Ferner nehmen wir an, dass die Ueberführungszahl n des Kations von der Concentration unabhängig sei; geht dann in der Zeiteinheit die Stromeinheit durch das Element, so bleibt im Heber die Concentration ungeändert, die Salzlösung in A wird um $q(1-n)$ mg Salz reicher, während ebensoviel Salz aus K entfernt wird.

$$-\frac{\partial F_a}{\partial s} q(1-n) + \frac{\partial F_*}{\partial s} q(1-n)$$

ist die äussere Arbeit, welche die Lösungen in beiden Bechern leisten, wenn die Electricitätsmenge Eins übergeht. Andererseits wird diese Arbeit gemessen durch die electromotorische Kraft des Elements, woraus die Gleichung folgt:

$$(5) \quad A = q(1-n) \left(\frac{\partial F_a}{\partial s} - \frac{\partial F_*}{\partial s} \right).$$

Beide Energien sind noch Functionen des Druckes π . Nach (1) ist $\partial F / \partial v = -\pi$, also ist $\partial F / \partial \pi = \partial F / \partial v \cdot \partial v / \partial \pi = -\pi \cdot -\mu v_0 = \mu \pi v_0$; die Gleichung:

$$(6) \quad \frac{\partial F}{\partial \pi} = \mu \pi v_0$$

gilt für jede der beiden Flüssigkeiten.

Differenziren wir (5) nach π und benutzen (6) zur Elimination von F , so folgt:

$$(7) \quad \frac{\partial A}{\partial \pi} = -\pi q(1-n) \left\{ \frac{h(1+h)}{\sigma} \cdot \frac{\partial h}{\partial \pi} \right\}_*^a;$$

in dieser Formel ist die eingeklammerte Grösse für beide Lösungen zu bilden und die Differenz zu nehmen.

Ist die Ueberführungszahl n von der Concentration abhängig, so ist:

$$(8) \quad \frac{\partial A}{\partial \pi} = -\pi q \int_*^a (1-n) \frac{d}{dh} \left(\frac{h(1+h)}{\sigma} \cdot \frac{\partial \mu}{\partial h} \right) dh,$$

1) Helmholtz, Wied. Ann. 3. p. 201. 1878.

wie man findet, wenn man die Energie der Lösung in dem die Gläser verbindenden Heber mit in Rechnung zieht.

Hat das reversible Element zwei verschiedene Flüssigkeiten, wie z. B. in der Combination: $(\text{Zn}, \text{ZnSO}_4 | \text{CuSO}_4, \text{Cu})$, so gilt die Formel:

$$(9) \quad \frac{1}{\pi} \frac{\partial A}{\partial \pi} = \varphi_* - \varphi'_a - \varphi_m + \varphi'_m,$$

wenn φ den Ausdruck $[q(1-n)h(1+h)] / \sigma \cdot \partial \mu / \partial h$ für die Flüssigkeit an der Kathode und φ' denselben Ausdruck für die Flüssigkeit an der Anode, m aber die Stelle bezeichnet, wo die Flüssigkeiten aneinander grenzen.

Leipzig, im November 1882.

V. Zur Bestimmung der Windungsfläche einer Drahtspule; von F. Himstedt.

(Aus den Berichten über die Verhandl. d. naturforsch. Ges. zu Freiburg i. B. S. 2 mitgetheilt vom Hrn. Verf.)

Hr. F. Kohlrausch hat kürzlich¹⁾ eine sehr einfache Methode angegeben, die Windungsfläche einer Drahtspule auf galvanischem Wege zu bestimmen, und zugleich die Brauchbarkeit derselben durch angestellte Messungen erwiesen.

Die Wichtigkeit einer solchen Methode liegt auf der Hand. Abgesehen von manchen anderen Aufgaben erfordern alle Methoden, welche für die Bestimmung der absoluten Widerstandseinheit vorgeschlagen sind, die Auswerthung einer Windungsfläche. Dass diese auf dem Wege der directen Messung etwa der Drahtlänge oder der Radien der einzelnen Windungslagen nicht mit jener Genauigkeit erfolgen kann, deren die übrigen Theile einer absoluten Widerstandsmessung fähig sind, ist allgemein anerkannt²⁾, dagegen darf man wohl hoffen, auf dem von Hrn. Kohlrausch eingeschlagenen Wege³⁾ eine solche Genauigkeit zu erreichen.

1) F. Kohlrausch, Gött. Nachr. 6. Sept. 1882. p. 654.

2) Vgl. die Angaben hierüber bei Kohlrausch l. c. p. 654.

3) Bosscha hat schon früher das Gegeneinanderschalten zweier Spulen.
Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XVIII.