

IX. Vergleichung der Methoden von E. du Bois-Reymond und H. S. Carhart mit der electrometrischen Methode zur Messung electromotorischer Kräfte; von W. von Uljanin.

Aus dem phys. Laboratorium der Technischen Hochschule in München.

In neuerer Zeit kommt zur Vergleichung electromotorischer Kräfte das Electrometer immer mehr zur Anwendung, da das Arbeiten mit demselben durch Einführung der Trockensäulen von Prof. v. Beetz so sehr vereinfacht ist. Auch verdient die electrostatische Methode vor jeder anderen, bei welcher Stromschluss stattfindet, entschieden den Vorzug, weil bei ihr jede Polarisation ausgeschlossen ist. Da aber die meisten früheren Messungen nach der von Poggendorff herrührenden Compensationsmethode ausgeführt worden sind, und diese in Fällen, wo ein Electrometer nicht bereit steht, oder z. B. in der Technik nicht anwendbar ist, immer noch gebraucht werden muss, so schien es interessant, beide Methoden bezüglich ihrer Genauigkeit miteinander zu vergleichen.

Die Compensationsmethode wurde in der von du Bois-Reymond angegebenen Form geprüft. Aus der Theorie derselben geht hervor¹⁾, dass sie dann am empfindlichsten ist, wenn die Differenz der electromotorischen Kräfte der compensirenden Säule E und der compensirten Säule e am grössten und die Widerstände R, r, ρ (Fig. 1) am kleinsten sind. Dabei ist aber vorausgesetzt, dass E constant bleibt, was nie ganz der Fall ist, und dass e , das nicht constant zu sein braucht, sich deshalb nicht ändert, weil der Strom in diesem Zweige AGC compensirt wird. Bevor man aber den Nullpunkt C gefunden hat, geht bei jedem Stromschluss ein Strom durch diesen

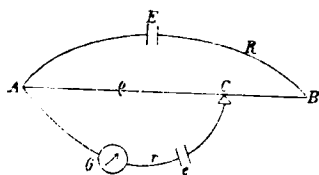


Fig. 1.

Widerstände:
 R im Zweige AEB
 r " " $AGeG$
 ρ " " AC

1) E. du Bois-Reymond, Wiedemann's Electricität I. p. 636.

Zweig, der eine Aenderung der electromotorischen Kraft ϵ verursacht. Diese durch die Polarisation hervorgebrachten Aenderungen von E und ϵ werden um so kleiner, je grösser die Widerstände R und r in diesen Zweigen sind. Die Aufgabe bestand also darin, den Genauigkeitsgrad der Methode für verschiedene Widerstände R und r zu bestimmen.

Die Messungen geschahen für drei Elemente: 1. ein gewöhnliches Daniellelement mit Thonzelle und verdünnte Schwefelsäure, 2. ein Leclanchéelement (I) mit Cylinder aus Braunstein und Kohle; dieses Element wurde nach seiner Füllung zur Erzeugung eines lange dauernden, ziemlich dichten Stromes gebraucht, weshalb auch seine electromotorische Kraft durchweg sehr gering erscheint, 3. ein zweites Leclanchéelement (II), dessen Thoncylinder mit Braunstein und Kohle gefüllt war. Diese Elemente wurden mit einem Daniell'schen Normalelement verglichen; letzteres enthielt concentrirte Zinkvitriollösung, und seine beiden Flüssigkeiten waren durch eine unten mit Pergamentpapier verschlossene und mit derselben Zinkvitriollösung gefüllte Heberöhre verbunden.

Zur Compensation diente der Universalcompensator von Prof. v. Beetz¹⁾, als compensirende Säule ein Groveelement mit einer Zinkoberfläche von 435 qcm. Das Heranrücken zum Nullpunkte C geschah immer von derselben Seite her, und zwar so, dass im Zweige AGC der Strom der compensirenden Säule E überwog. Der momentane Stromschluss geschah durch Quecksilber. Einer jeden solchen Bestimmung ging eine Messung derselben electromotorischen Kraft mit dem Electrometer unmittelbar voraus. Die Zeit zwischen zwei derartigen Versuchen betrug nur so viel, als nöthig war, um mittelst einer Wippe die zwei zu vergleichenden Elemente in den Zweig AGC einzuschalten und das Fernrohr vom Electrometer auf das Galvanometer zu richten. Das Electrometer war ein Edelmann'sches; da bei demselben infolge des grossen Trägheitsmomentes der Nadel die Einstellung nicht abgewartet werden konnte, wurde sie aus drei aufeinander folgenden Umkehrpunkten bestimmt. Aus zahl-

1) v. Beetz, Wied. Ann. 3. p. 1. 1878.

reichen vorausgegangenen Versuchen wurde gefunden, dass die mit dem Electrometer erhaltenen Werthe beim Vergleich des oben erwähnten Normalelementes mit einem Trockenelement von Prof. Dr. v. Beetz unter sich bis auf 0,2 bis 0,3 Proc. übereinstimmen. Darin sind natürlich auch die eventuellen Aenderungen der electromotorischen Kräfte der zwei Elemente enthalten.

Zunächst wurde der Widerstand r im compensirten Zweige geändert, während der Widerstand R im compensirenden Zweige immer gleich, und zwar möglichst klein war. Da das Normalelement einen inneren Widerstand von 244 S.-E. besass, die drei zu messenden Elemente aber einen verhältnissmässig sehr geringen, so wurden zu den letzteren immer 244 S.-E. mehr eingeschaltet, als zum Normalelement, damit bei beiden Elementen, die miteinander verglichen wurden, der Widerstand r ungefähr gleich sei. Zum Normalelement wurden nach einander folgende Widerstände eingeschaltet: 0, 100, 200, 300, 400 S.-E. und demzufolge zu den zu messenden Elementen die Widerstände 244, 344, 444, 544, 644. Zählt man noch dazu den Widerstand des Galvanometers und der Leitung, der 43 S.-E. betrug, so war der ganze Widerstand r in den fünf erwähnten Fällen 287, 387, 487, 587, 687 S.-E.

Die Aenderung des Widerstandes R im compensirenden Zweige konnte nur in viel geringerem Maasse vorgenommen werden. Man sieht aus der Formel¹⁾ für das Verhältniss zweier electromotorischer Kräfte e_1 und e_2 , für welche die Widerstände ρ_1 , ρ_2 und R_1 , R_2 (Fig. 2) sind, nämlich:

$$\frac{e_1}{e_2} = \frac{\rho_1(\rho_2 + R_2)}{\rho_2(\rho_1 + R_1)},$$

dass $e_1/e_2 = \rho_1/\rho_2$ wird, wenn $\rho_1 + R_1 = \rho_2 + R_2$, d. h. wenn

der Widerstand im Stromkreise $ACBEA$ beim Compensiren beider Elemente gleich bleibt. Ist dies nicht der Fall, so

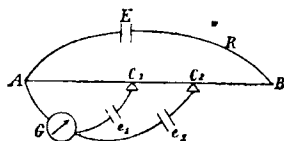


Fig. 2.

Widerstände:

bei den Elementen	e_1	e_2
im compensirenden Zustande	$R_1[AEBC_1]$	$R_2[AEBC_2]$
im compensirten Zustande	$\rho_1[AC_1]$	$\rho_2[AC_2]$

1) v. Beetz, Wied. Ann. 3. p. 1. 1878.

müssen ausser ϱ_1 und ϱ_2 noch R_1 und R_2 bestimmt werden, welche den inneren Widerstand der compensirenden Säule E enthalten; eine solche Messung zu umgehen, ist immer für die Genauigkeit von Vorthail. Die beiden Nullpunkte C_1 und C_2 für die beiden Elemente e_1 und e_2 können sich bei gleichbleibendem Widerstande im Kreise $ACBEA$ nur dann auf dem Compensatordrahte befinden, wenn die electromotorischen Kräfte der beiden Elemente nicht zu sehr voneinander verschieden sind, und der Widerstand R nicht zu gross gemacht wird. Denn mit wachsender Differenz der electromotorischen Kräfte e_1 und e_2 und mit wachsendem Widerstande R nimmt der Abstand der zwei Nullpunkte C_1 und C_2 zu. Daher konnte beim Leclanchéelement II infolge seiner hohen electromotorischen Kraft der Widerstand R gar nicht vergrössert werden. Beim Daniellelement und Leclanchéelement I wurde R von 0,5 bis 3,5 geändert, während der Widerstand r im compensirten Zweige immer 487 S.-E. betrug.

Die nachstehenden Tabellen enthalten die Resultate. Die Zahlen in Spalte 2 und 3 bedeuten die electromotorische Kraft des betreffenden Elementes, bezogen auf das Normalelement (dieses = 1 gesetzt). Unter der Spalte 4 ist immer das Mittel aus den Procentbeträgen der vier Differenzen angeführt.

Was die Reihenfolge der Versuche betrifft, so wurden die Messungen immer abwechselnd an den drei Elementen ausgeführt, sodass die Tab. I für die drei Elemente gleichzeitig entstand. Dass die verschiedenen Werthe der electromotorischen Kräfte, hauptsächlich des Daniellelementes, unter sich wenig übereinstimmen, kommt daher, dass die Elemente bei den verschiedenen Messungen nicht immer gleich waren.

Tabelle I.

1. Daniell. $R = 0,5$ S.-E.

1.	2.	3.	4.	1.	2.	3.	4.
r	Electrom.	Comp.	Differenz	r	Electrom.	Comp.	Differenz
287	1,0534	1,0761	+0,0227	387	1,0543	1,0593	+0,0050
	1,0572	1,0652	+0,0080		1,0541	1,0661	+0,0120
	1,0626	1,0645	+0,0019		1,0483	1,0445	-0,0038
	1,0503	1,0491	-0,0012		1,0395	1,0429	+0,0034
			0,80%				0,58%

1. Daniell. $R = 0,5$ S.-E.

1. r	2. Electrom.	3. Comp.	4. Differenz
487	1,0580	1,0539	-0,0041
	1,0665	1,0581	-0,0084
	1,0588	1,0435	-0,0152
	1,0836	1,0862	+0,0026
			0,71%
587	1,0711	1,0661	-0,0050
	1,0527	1,0510	-0,0017
	1,0913	1,0833	-0,0080
	1,0854	1,0844	-0,0010
			0,36%
687	1,0657	1,0554	-0,0102
	1,0586	1,0652	+0,0066
	1,0428	1,0452	+0,0024
	1,0571	1,0406	-0,0165
			0,85%

2. Leclanché I. $R = 0,5$ S.-E.

287	0,8883	0,8955	+0,0072
	0,8836	0,9012	+0,0176
	0,9788	0,9784	-0,0004
	0,9620	0,9718	+0,0098
			1,07%
387	1,0108	1,0193	+0,0085
	1,0220	1,0147	-0,0073
	1,0248	1,0248	$\pm 0,0000$
	1,0398	1,0222	-0,0176
			0,81%
487	1,0365	1,0323	-0,0042
	1,0388	1,0326	-0,0062
	1,0246	1,0244	-0,0002
	1,0137	1,0204	+0,0067
			0,42%

2. Leclanché I. $R = 0,5$ S.-E.

1. r	2. Electrom.	3. Comp.	4. Differenz
587	1,0550	1,0492	-0,0048
	1,0405	1,0517	+0,0111
	1,0214	1,0131	-0,0084
	1,0127	1,0069	-0,0054
			0,73%
687	1,0644	1,0579	-0,0065
	1,0081	1,0044	-0,0037
	1,0185	1,0045	-0,0140
	1,0089	1,0106	+0,0017
			0,63%

3. Leclanché II. $R = 0,5$ S.-E.

287	1,4074	1,4165	+0,0091
	1,4403	1,4249	-0,0155
	1,4219	1,4065	-0,0154
	1,4140	1,4080	-0,0070
			0,82%
387	1,4168	1,3989	-0,0179
	1,4148	1,4001	-0,0146
	1,4153	1,3932	-0,0221
	1,4174	1,3957	-0,0218
			1,34%
487	1,4215	1,4020	-0,0195
	1,4168	1,4024	-0,0143
	1,4216	1,3969	-0,0246
	1,4268	1,3968	-0,0300
			1,55%
587	1,4164	1,3994	-0,0171
	1,4170	1,3910	-0,0260
	1,4044	1,3879	-0,0165
	1,4154	1,3883	-0,0271
			1,53%

3. Leclanché II. $R = 0,5$ S.-E.

1. r	2. Electrom.	3. Comp.	4. Differenz
687	1,4265	1,4004	-0,0261
	1,4151	1,3865	-0,0286
	1,4107	1,3913	-0,0194
	1,4154	1,3884	-0,0270
			1,78%

Tabelle II.

1. Daniell. $r = 487$.				2. Leclanché I. $r = 487$.			
1. R	2. Electrom.	3. Comp.	4. Differenz	1. R	2. Electrom.	3. Comp.	4. Differenz
0,5	Vergl. Tab. I.		0,71%	0,5	Vergl. Tab. I.		0,42%
1,5	0,9905	1,0042	+0,0037	1,5	1,0122	1,0061	-0,0061
	1,0072	1,0046	-0,0026		1,0164	1,0059	-0,0105
	1,0123	1,0099	-0,0024		1,0128	1,0065	-0,0063
	1,0048	1,0070	+0,0022		1,0220	1,0036	-0,0184
			0,27%				1,02%
2,5	1,0292	1,0352	+0,0060	2,5	1,0325	1,0225	-0,0100
	1,0061	1,0044	-0,0017		1,0083	1,0088	+0,0005
	1,0083	0,9945	-0,0038		1,0176	1,0159	-0,0017
	1,0285	1,0219	-0,0066		1,0415	1,0315	-0,0100
			0,45%				0,54%
3,5	1,0247	1,0222	-0,0025	3,5	1,0253	1,0302	+0,0049
	1,0456	1,0299	-0,0157		1,0399	1,0334	-0,0065
	1,0384	1,0336	-0,0048		1,0521	1,0472	-0,0049
	1,0410	1,0361	-0,0049		1,0588	1,0554	-0,0034
			0,67%				0,47%

Die Procentbeträge der Differenzen ändern sich, wie man sieht, ziemlich unregelmässig. Das kommt daher, dass offenbar die Anzahl der stattgehabten Stromschlüsse beim jedesmaligen Compensiren auf das Resultat von weit grösserem Einflusse ist, als die Aenderung der Widerstände. Trotz der grössten Sorgfalt lässt sich eben der Nullpunkt nicht immer gleich schnell finden. Dennoch sieht man z. B. aus Tabelle I, dass beim Daniellelement die beste Uebereinstimmung bei beiden Messungsarten für den Widerstand $r=587$ stattfindet. Das Leclanchéelement I zeigt eine regelmässige Aenderung und hat das Minimum der Differenz für den Widerstand $r = 487$. Das Leclanché II zeigt eine ganz regelmässige Zunahme der Differenz bei wachsendem Widerstand; für den kleinsten Widerstand sind die Resultate am besten.

Ausserdem habe ich einige Messungen eines Smee-Elementes bei verschiedenem Widerstande ausgeführt, um die Methode auch für ganz inconstante Ketten zu prüfen. Das Mittel aus den Differenzen beträgt 1,12 Procent.

Im allgemeinen kann man daraus schliessen, dass bei

Messungen nach der Compensationsmethode weniger auf die zu wählenden Widerstände, als darauf zu achten ist, dass die beiden zu vergleichenden Elemente auf möglichst gleiche Weise compensirt werden.

Bedenkt man schliesslich, dass die aus den Tabellen ersichtlichen Differenzen zwischen beiden Methoden nicht ausschliesslich der Compensationsmethode zur Last zu legen sind, sondern dass 0,2—0,3 Proc. auf die electrostatische Messung fallen können, so sieht man, dass man mittelst der Compensationsmethode sehr genaue Messungen auszuführen imstande ist.

Eine im Jahre 1884 erschienene Arbeit H. S. Carhart's¹⁾, in welcher er absolute Messungen des Daniellelementes für verschiedene Concentrationen des Zinkvitriols mittheilt, veranlasste meinen jetzt verstorbenen, hochverehrten Lehrer, Hrn. Prof. Dr. v. Beetz, mir auch die Prüfung der von Carhart gebrauchten Methode anzurathen. Der Grund hiervon war, dass Hr. Carhart Werthe angibt, die bedeutend grösser sind, als diejenigen anderer Beobachter.

Die einzige Aenderung, die Hr. Carhart an der Pogendorff'schen Methode vorgenommen, ist, dass er im Zweige des compensirenden Elementes zur Strommessung anstatt eines Galvanometers ein Silbervoltmeter einschaltet und zehn Minuten lang durch Höher- oder Tieferstellen der Anode am Voltmeter den Widerstand so regulirt, dass das Galvanometer im compensirten Zweige immer auf Null zeigt. Dann ist die electromotorische Kraft der Säule e gleich dem Produkte aus dem Widerstande R und der Stromstärke im Zweige des Voltameters.

Bei meinen Versuchen liess ich das Voltmeter unverändert und änderte den Widerstand durch Verschieben des

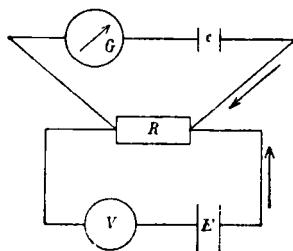


Fig. 3.

1) Carhart, Sill. Journ. 2. p. 374. 1884.

Quecksilberschlittens eines eingeschalteten Poggendorff'schen Rheochords. Die Form der Elemente war die von Carhart angegebene: eine U-förmige Röhre, welche zu der Kohlrausch'schen Widerstandsmessung von Electrolyten gebraucht wird, ist in ihrem unteren Theile mit concentrirter Zinkvitriollösung gefüllt; darauf ist in dem einen Schenkel concentrirte Kupfervitriollösung und im anderen Zinkvitriollösung von der betreffenden Concentration so gegossen, dass eine scharfe Grenze zwischen den drei Flüssigkeiten besteht.

Unmittelbar vor und nach jeder Messung wurde dasselbe Element mittelst des Electrometers mit einem Beetz'schen Trockenelement verglichen. Die electromotorische Kraft des letzteren war in Volts von Hrn. Prof. v. Beetz selbst bestimmt worden im Vergleich mit anderen gleichartigen Trockenelementen, welche ihrerseits auf doppelte Weise von ihm gemessen worden waren: 1. absolut, nach der Ohm'schen Methode, und 2. durch electrometrischen Vergleich mit einem Latimer Clark Normalelement mit Zugrundelegung der Lord Rayleigh'schen Zahl; beide Messungsarten hatten dasselbe ergeben. Vor Beginn der Versuche überzeugte ich mich, dass das Trockenelement, dessen ich mich bedienen wollte, keinerlei Veränderungen erlitten hatte. Die Widerstände R wurden mit einem Normalelalon von Siemens und Halske verglichen. Die Stromstärke im Voltameterzweige betrug durchschnittlich 0,13 Ampère.

In Folgenden theile ich die wenigen von mir ausgeführten Messungen mit.

Proc.- Gehalt v. ZnSO_4	Electromotorische Kraft in Volts			Werthe von Carhart
	vorher	Electrometer nachher	Compensation	
10	—	—	—	1,118
13	(I) 1,0964	1,0966	1,1097	—
15	—	—	—	1,115
25	(II) { 1,0950	1,0911	1,1342	1,111
	(III) { 1,0912	1,1117	1,1063	
	(IV) { 1,0967	1,1111	1,1259	
	(V) { 1,0901	1,1172	1,1240	
	(VI) { 1,0732	1,0739	1,0683	
58	(VII) { 1,0730	1,0752	1,0887	—

Als richtig sind die mit dem Electrometer vor der Compensation erhaltenen Werthe anzusehen; sie stimmen nicht

gut mit den nach der Compensationsmethode erhaltenen Werthen überein, diese sind meistens grösser.

Schon durch den Verlauf des Versuches sieht man, dass der Werth für die electromotorische Kraft zu gross werden muss; denn um die Galvanometernadel auf dem Nullpunkte zu erhalten, muss man beständig den Widerstand im Voltameterzweige vergrössern, d. h. zwischen jeder Correction wird der Strom in diesem Zweige zu stark, und es wird zu viel Silber niedergeschlagen. Der Grund hiervon kann sowohl die Aenderung der electromotorischen Kraft der compensirenden Säule, als auch die Erwärmung des Widerstandes *R* sein. Es wurde versucht, die compensirende Säule vor der Messung eine Zeit lang geschlossen zu halten; dies geschah bei den Versuchen IV und V, die Resultate wurden aber dadurch nicht besser.

Ein anderer Nachtheil der Methode ist der, dass man nach hergestelltem Stromschluss eine gewisse Zeit braucht, um den Widerstand im Voltameterzweige so zu reguliren, dass der Strom im compensirten Zweige verschwindet. Dadurch wird nicht blos das zu messende Element infolge der etwa auftretenden Polarisirung geändert, sondern es wird auch dadurch der aus dem niedergeschlagenen Silber berechnete Werth für die Stromstärke mehr oder weniger falsch. Schliesslich kann die Erwärmung des Rheostatendrahtes *R*, welche bei einem zehn Minuten dauernden Strom von Einfluss auf das Resultat sein kann, nicht hinlänglich genau bestimmt werden.

Infolge davon glaube ich, dass die ursprüngliche Poggen-dorff'sche Methode mit dem Galvanometer dieser hier untersuchten vorzuziehen ist, da man bei derselben die Stromstärke am Galvanometer nur in dem Momente misst, wenn der Strom im compensirten Zweige verschwunden ist.

Diese Arbeit wurde auf Veranlassung meines kürzlich verstorbenen, hochverehrten Lehrers, Hrn. Prof. W. v. Beetz, unternommen und unter seiner Leitung ausgeführt. Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle seiner freundlichen vielfachen Unterstützung durch Rath und That während der ganzen Dauer derselben mit grösster Dankbarkeit zu gedenken.
