

**7. Nachtrag zu: Die Wirkung
des Magnetismus auf die electromotorische Kraft;
von Alfred H. Bucherer.**

Ueber die Einwirkung des Magnetismus auf die Kraft eines Elementes, dessen eine oder beide Electroden aus paramagnetischem Material bestehen, habe ich in dieser Zeitschrift¹⁾ eine experimentelle Arbeit veröffentlicht. Als Hauptresultat meiner Untersuchungen hatte ich festgestellt, dass die von der Magnetisirung herrührenden, beobachtbaren Kräfte nicht von einer Aenderung des electrochemischen Potentials des magnetisirten Eisens herrühren können, sondern von Concentrationsänderungen, welche die Lösung an der magnetisirten Electrode durch die Auflösung der letzteren erfährt.

Die von Duhem²⁾ berechnete Potentialdifferenz der Kette
Fe magn. | Fe SO₄ | Fe nicht magn.,
nämlich

$$E = \frac{\lambda M^2}{2 \delta F},$$

wo M die Intensität der Magnetisirung und F die Susceptibilität des weichen Eisens bedeutet, kann deshalb als messbare Quantität bei diesen Erscheinungen nicht in Frage kommen. Gleichwohl lassen sich aus der von Duhem gegebenen Beziehung einige wichtige Consequenzen ziehen. Dies zu zeigen, ist der Zweck dieser Mittheilung.

Der Vorgang in obiger Kette besteht darin, dass beim Stromdurchgang das nicht magnetisirte Eisen sich löst, um sich auf der magnetisirten Electrode nieder zu schlagen. Wir sehen von den Erscheinungen der Concentrationsänderungen, welche ja auch in der Gleichung nicht berücksichtigt sind, ab. Der Vorgang ist also eine isotherme Destillation des Eisendampfes von der ausserhalb des Feldes befindlichen Electrode zu der magnetisirten Electrode. Solche Destillationen lassen sich,

1) A. H. Bucherer, Wied. Ann. 58. p. 564—578. 1896.

2) P. Duhem, De l'aimantation par inf. Paris 1888.

wie zuerst von Des Coudres¹⁾ bei der Erörterung von Strömen, welche zwischen Quecksilberelectroden verschiedener Oberflächenkrümmung fließen, gezeigt wurde, auf verschiedene Dampfspannung der Electroden zurückführen. Demgemäss dürfen wir dem Eisen ausserhalb des Feldes eine grössere Dampfspannung zuschreiben als dem magnetisirten Eisen. Bezeichnen wir die Dampfspannung des nicht magnetisirten Eisens mit p_n und die des magnetisirten mit p_m , so ist für den Werth der Potentialdifferenz zu setzen:

$$E = \frac{RT}{23040 \times 2} \log_e \frac{p_n}{p_m}.$$

Daher

$$(1) \quad \frac{M^2 \lambda}{F^2 \delta 10^7} = \frac{RT}{23040 \times 2} \log_e \frac{p_n}{p_m}.$$

Es sei noch bemerkt, dass der Einfluss, welchen die Eisen-salzlösung auf die Kraft der Kette infolge ihrer magnetischen Susceptibilität haben würde, durch beliebig starke Verdünnung eliminirt werden kann. — Da die Intensität M gleich FH gesetzt werden kann, wo H die Feldstärke bedeutet, so kann auch gesetzt werden:

$$(2) \quad \frac{FH^2 \lambda}{2 \delta 10^7} = \frac{RT}{23040 \times 2} \log_e \frac{p_n}{p_m}.$$

Aus dieser bemerkenswerten Beziehung lassen sich nun experimentell prüfbare Relationen für thermoelectrische Erscheinungen ableiten. Um dies zu zeigen, sei es gestattet in Kürze die von mir²⁾ gegebene Gleichung für thermoelectrische Kräfte, welche eine Beziehung zwischen electromotorischer Kraft und Aenderung der Dampfspannung der Metalle mit der Temperatur darstellt, abzuleiten. Von dem thermodynamischen Princip ausgehend, dass es für die Grösse einer umkehrbaren Arbeitsleistung, welche aus einer Zustandsänderung eines Systems zu erzielen ist, gleichgültig ist, auf welchem Wege das System aus seinem Anfangszustand in den Endzustand übergeführt wird, ist zunächst ein Weg ausfindig zu machen, auf dem die beiden das Thermoelement bildenden Metalle aus ihren Anfangszuständen, d. h. aus ihrem Zustand

1) Des Coudres, Wied. Ann. 46. p. 292. 1892.

2) A. H. Bucherer, Electrochem. Zeitschr. 5. p. 103. 1896.

bei der höheren Temperatur der heissen Löthstelle unter maximaler Arbeitsleistung auf ihren Endzustand, das ist auf ihren Zustand bei der tieferen Temperatur der kalten Löthstelle übergeführt werden können. Eine Vereinfachung dieses Problems fliesst aus dem Gesetz der Zwischenmetalle, gemäss welchem die electromotorische Kraft eines Thermostromes sich auf zwei voneinander unabhängige Theile bezieht, von denen sich ein jeder von jedem einzelnen Metalle herschreibt. Wir dürfen uns daher mit der Zustandsänderung eines einzelnen Metalles beschäftigen. Erwägen wir ferner, dass gemäss den Principien der Thermodynamik jede Zustandsänderung einer festen oder flüssigen Phase derjenigen der mit ihr im Gleichgewicht befindlichen gasförmigen bezw. dampfförmigen Phase gleichgesetzt werden kann, so reducirt sich unser Problem zunächst auf die Berechnung der Arbeitsleistung, die bei der Ueberführung des gesättigten Dampfes des Metalles von der Temperatur T_1 der heissen Löthstelle auf die Temperatur T_0 der kalten erzielt werden kann. Ist das betrachtete Metall Quecksilber, so entsprächen die vielen einzelnen, zwischen der heissen und kalten Stelle verteilten Krafterelemente Arbeitselementen, welche von der Dampfspannung des Quecksilbers, die wie die Temperatur von Punkt zu Punkt variirt, abhängig wären. Nun ist es eine experimentelle Thatsache, dass die electromotorische Kraft von der Temperaturvertheilung zwischen heisser und kalter Löthstelle nicht beeinflusst wird. Die Summirung der zwischen den Grenzpunkten vertheilten Arbeitselemente, welche letztere räumlich aufeinander folgen, kann daher — und dies ist für unsere Ueberlegungen von Wichtigkeit — auch einer Summirung von zeitlich aufeinander folgenden Arbeitselementen gleichgesetzt werden. Es wäre demgemäss die Arbeit zu berechnen, die bei der Ausdehnung des bei T_1 gesättigten Dampfes des Quecksilbers bis zu dem bei T_0 eingenommenen Volum geleistet wird, wenn der Dampf beständig bei seiner Ausdehnung gesättigt bleibt und sich während seiner Abkühlung auch nicht condensirt. Um aus dieser Arbeit eine Beziehung für die electromotorische Kraft abzuleiten, muss die Annahme gemacht werden, dass die Quantität des an einer Umwandlung von Wärmeenergie in electriche theilnehmenden Quecksilbers in einer analogen Beziehung zur über-

gehenden Electricitätsmenge steht, wie bei electrochemischen Vorgängen die Quantität der umgesetzten Substanzen. Die Thatsache, dass die thermoelectrischen Kräfte von den Dimensionen des Thermopaars unabhängig sind, scheint mir die Nothwendigkeit einer solchen Annahme zu bedingen. Dies ist noch einleuchtender, wenn wir den Zusammenhang des Faraday'schen Gesetzes mit dem Gesetz der Erhaltung der Energie hervortreten lassen; nämlich: die aus einer chemischen Reaction zu erzielende Arbeit ist proportional der Quantität der reagirenden Substanzen (Forderung der Thermodynamik); die Kraft eines Elementes, welches chemische in electriche Energie umwandelt, ist von den Dimensionen des Apparates, d. h. von den in der Zeiteinheit durchgehenden Electricitätsmengen unabhängig (Erfahrungsthatsache); daher: die in der Zeiteinheit durchgehenden Electricitätsmengen sind proportional den in Reaction getretenen Substanzen. Mutatis mutandis kommen wir so zum Schluss, dass die Grösse der thermoelectrischen Ströme proportional ist der Anzahl von thermoelectrischen Aequivalenten, welche an der Umwandlung theilnehmen.

Nunmehr können wir zur Rechnung übergehen. Dehnt ein Grammatom Quecksilberdampf sich aus, so können wir die elementare Arbeit setzen:

$$dW = P dv.$$

Die Dampfspannung P ist eine Temperaturfunktion

$$P = f(T).$$

Sind die Gasgesetze auf die Ausdehnung des gesättigten Dampfes anwendbar, so ist

$$Pv = RT,$$

daher $dW = R[dT - T d \log_e f(T)]$.

Also die Arbeit bei Ausdehnung eines GrammmolecÜls zwischen T_1 und T_0

$$W_{T_1 T_0} = R \int_{T_1}^{T_0} \left(1 - T \frac{d \log_e f(T)}{dT} \right) dT.$$

Ist n die Anzahl der in einem Grammmolecül enthaltenen electrothermischen Aequivalente, so ist diese Arbeit bezogen auf die Ausdehnung eines solchen Aequivalentes

$$(3) \quad W_0 = \frac{R}{n} \int_{T_1}^T \left(1 - T \frac{d \log_e f(T)}{dT} \right) dT$$

oder in electricischem Maasse:

$$(4) \quad E = \frac{R \cdot 4 \cdot 2}{n} \int_{T_1}^T \left(1 - T \frac{d \log_e f(T)}{dT} \right) dT.$$

Das mit dem Quecksilber combinirte zweite Metall liefert einen analogen Werth und die Gesamtkraft der Kette ist demnach die Differenz dieser beiden Werthe. Da das electrothermische Aequivalent der Metalle nicht bekannt ist und nur beim Quecksilber die Dampfspannung als Temperaturfunction bestimmt ist, so ist im allgemeinen eine experimentelle Prüfung nicht möglich. Hingegen lässt sich die electromotorische Kraft eines aus nicht magnetisirtem Eisen und magnetisirtem Eisen gebildeten Thermopaars berechnen, wenn das Aequivalent des Eisens bekannt ist, und umgekehrt lässt sich aus der experimentell festgestellten electromotorischen Kraft in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur auf die Grösse des thermoelectrischen Aequivalentes schliessen. Setzen wir nämlich die Dampfspannung des nicht magnetisirten Eisens

$$p_n = f(T)$$

und die Dampfspannung des magnetisirten Eisens

$$p_m = \varphi(T),$$

so ist gemäss der Gleichung (4), wenn n_1 das thermoelectrische Aequivalent des Eisens ist, die electromotorische Kraft des Thermopaars:

$$(5) \quad \left\{ \begin{array}{l} E = \frac{R \cdot 4 \cdot 2}{n_1} \int_{T_1}^T \left(1 - T \frac{d \log_e \varphi(T)}{dT} \right) dT \end{array} \right.$$

Nach Gleichung (4) ist nun

$$\frac{F H^2 \lambda}{2 \delta 10^7} = \frac{R T}{2 \times 23040} \log_e \frac{p_n}{p_m}.$$

Zur Vereinfachung setzen wir:

$$\frac{23040 \lambda}{\delta 10^7 R} = a$$

und dann ist

$$(4a) \quad a K_H H^2 = T \log_e p_n - T \log_e p_m,$$

wenn K_H die Suszeptibilität des Eisens bei der constanten Feldstärke H .

p_m ist also eine Function von T , von K_H und p_n und K_H ist eine Function von T . Ueber die Abhängigkeit von K_H von der Temperatur sind viele Bestimmungen gemacht worden. wir können daher als bekannt setzen:

$$(6) \quad K_H = f'(T).$$

Zunächst schreiben wir den Werth für $d \log_e p_m$.

Es ist nämlich

$$d \log p_m = \frac{\partial \log_e p_m}{\partial T} d T + \frac{\partial \log_e p_m}{\partial K_H} \frac{\partial K_H}{\partial T} d T + \frac{\partial \log_e p_m}{\partial p_n} \frac{\partial p_n}{\partial T} d T.$$

Aus (4a) ist

$$\frac{\partial \log_e p_m}{\partial T} = \frac{a K_H H^2}{T^2} = \frac{a f'(T) H^2}{T^2},$$

ferner

$$\frac{\partial \log_e p_m}{\partial K_H} = - \frac{a H^2}{T}$$

und

$$\frac{\partial K_H}{\partial T} = d f'(T)$$

Setzen wir diese Werthe in (5) ein, so ergibt sich als Werth der electromotorischen Kraft des Thermopaares

$$(7) \quad E = \frac{R a H^2 4 \cdot 2}{n_1} \int_{T_1}^{T_0} \left(\frac{d f'(T)}{d T} - \frac{f'(T)}{T} \right) d T.$$

In den electrochemischen Elementen geht der Strom von der Electrode, welche die höhere Dampfspannung besitzt, zu derjenigen mit geringerer Dampfspannung und da bei der magnetisirten Electrode im Thermoelemente die Dampfspannungen bei den beiden Temperaturen der Löthstellen grössere Differenzen zeigen, als beim nicht magnetisirten Eisen, so müsste der Strom bei grossen Feldstärken an der heissen Löthstelle vom nicht magnetisirten zum magnetisirten Eisen gehen. Dies wurde thatsächlich bereits im Jahre 1856 von Sir W. Thomson beobachtet.

Beim Nickel und Cobalt müsste die Kraft bis zu derjenigen Temperatur T_1' , bis zu welcher die Susceptibilität mit der Temperatur zunimmt, steigen und wenn die Temperatur der heissen Löthstelle noch weiter erhöht wird, müsste die Kraft wieder abnehmen. Beim Nickel und Cobalt müsste bei mittleren Feldstärken der Strom bis T_1' eine entgegengesetzte Richtung haben, wie beim Eisen, vorausgesetzt natürlich, dass der Werth des Integrals des Subtrahenten das Vorzeichen von E in (7) nicht bestimmt; diese Einschränkung gilt auch für die Angabe der Stromrichtung beim Eisen. — Zwei Beobachtungswerthe von E , entsprechend zwei verschiedenen Temperaturdifferenzen, müssen denselben Werth von n_1 liefern, wodurch die Theorie bewiesen wäre.