

VI. *Thermoströme zwischen Zinkamalgam und Zinkvitriol; von K. A. Brander.*

Bekanntlich beeinflusst Wärme die electromotorische Kraft. Wenn man die eine von zweien in eine Flüssigkeit getauchten Platten erwärmt, so entsteht dadurch, sobald die Platten miteinander verbunden werden, ein Strom, dessen Stärke theils von der Beschaffenheit der Platten und der Flüssigkeit, theils von dem Temperaturunterschiede der Platten abhängig ist. Diese Erscheinung ist oft untersucht worden; unter anderen haben Lindig¹⁾, Gore²⁾, Bouty³⁾ hierüber sehr umfassende Untersuchungen angestellt. Zuletzt hat Ebeling⁴⁾ mit noch grösserer Genauigkeit speciell die Abhängigkeit der Thermokraft von dem Concentrationsgrade untersucht. Die meisten, wie auch Ebeling, haben ausserdem die Grösse der thermoelectrischen Kraft, die hervorgerufen wird durch die Temperaturdifferenz von 1° C. bei den Electroden, bestimmt, niemand hat aber genau bewiesen, dass die thermoelectrische Kraft unter gewissen Umständen und innerhalb gewisser Grenzen proportional der Temperaturdifferenz wächst.

Um auf das Genaueste den Gang der Erscheinung verfolgen und zugleich an einem beliebigen Zeitpunkte die Grösse der electromotorischen Kraft messen zu können, wandte ich folgende Methode an: Zinkvitriollösung wurde in zwei durch einen Heber verbundene Glasgefässe gegossen, deren jedes ein Thermometer und eine amalgamirte Zinkelectrode enthielt. Das eine stand auf einem hölzernen Schemel in einem allmählich erwärmten Wasserbade. Das Wasser im Bade wurde während des Versuchs fleissig umgerührt und dadurch eine gleichmässige Temperaturerhöhung in der ganzen Flüssigkeitsmasse zuwege gebracht. Das zweite Gefäss

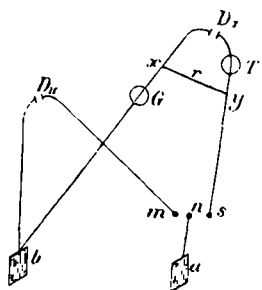
1) Lindig, Pogg. Ann. **123**. p. 1. 1864.

2) Gore, Phil. Mag. (4) **13**. p. 1. 1857; **43**. p. 54. 1872. Proc. Roy. Soc. **27**. p. 513. 1878; **29**. p. 472. 1879; **31**. p. 244. 1880.

3) Bouty, Compt. rend. **90**. p. 917. 1880. Journ. de phys. **9**. p. 306. 1880.

4) Ebeling, Wied. Ann. **3**. p. 530. 1887.

befand sich in einem anderen Wasserbade von derselben Temperatur, wie die Zimmertemperatur, und um die Wirkung der von dem anderen Bade ausgestrahlten Wärme auf das kalte Bad zu verhindern, wurde letzteres mit einer weiten Pappscheibe umgeben und ein Brett zwischen beide Bäder gestellt. An den Thermometern konnte $\frac{1}{100}^{\circ}$ C. mit Sicherheit abgelesen werden; die Electroden waren spiralförmig gekrümmt und die Enden des Hebers mit einer Blase geschlossen, um einen Strom von dem einen Gefässe zum anderen zu verhindern. Die Messung der electromotorischen Kraft geschah in folgender Weise: Bereits Tags vorher wurden alle Apparate in Ordnung gestellt, damit die Electroden und die Flüssigkeit vollständig gleiche Temperatur in allen Gefässen hätten. Der Versuch selbst begann mit langsamer Erwärmung des einen Wasserbades und fleissigem Umrühren des Wassers in demselben. Während diese Erwärmung vor sich ging, wurden



die Punkte x und y (s. Fig.) recht oft miteinander unmittelbar vereinigt, also ohne r , wodurch der Strom nur der Leitung $a-n-y-G-b-a$ folgte, aber nur so lange jedesmal, dass man eben Zeit hatte, den ersten Ausschlag am Galvanometer abzulesen, worauf diese Verbindung von neuem unterbrochen und die Temperatur an beiden Thermometern unverzüglich abgelesen wurde. Dieses Verfahren ward so oft erneuert,

dass durchschnittlich zwei bis drei Beobachtungen in einer Minute geschahen. Da der Strom von den Zn-Amalgam-Electroden demgemäss nur einige Augenblicke geschlossen gehalten wurde, und auch der Galvanometer mit so grossem Widerstande versehen war (24690 S.), dass die Stromintensität sehr klein wurde, so konnte man beinahe sicher sein, dass keine Polarisation in den Platten entstand. Der grosse Widerstand im Galvanometer diente ausserdem dazu, die Galvanometerausschläge unabhängig von derjenigen Widerstandsverminderung in der Strombahn zu machen, welche durch das von der Wärme verursachte Anwachsen der Leitungsfähigkeit

bei der Zinksulfatlösung entstand. Vier- bis fünfmal während des Versuchs wurde ausserdem die electromotorische Kraft nach der Poggendorff'schen Compensationsmethode derart gemessen, dass die Punkte n und s mittelst einer mit metallenen Contacten versehenen Wippe verbunden und in $x - y$ so viel Widerstand eingefügt wurde, dass das Element D_I nahezu $e_{b/a}$ compensirte. Um nun das Galvanometer dazu zu bringen, vollständige Stromlosigkeit zu zeigen, ward der Widerstand $x D_I y$ mittelst eines Rheostaten vergrössert und hierauf der Ausschlag auf der Tangentenbussole T abgelesen. Bezeichnet man die solchergestalt gefundene Intensität mit i und den Widerstand in $x - y$ mit r , so ist:

$$e_{b/a} = i \cdot r.$$

Der Rheostat bestand aus einem gewöhnlichen Rheostatenkasten, der Widerstand r aber aus übersponnenem Neusilberdraht, welcher auf Ebonitstücken gewickelt war. Mit Hülfe solcher speciell zu diesem Zweck hergestellten Widerstände und durch Anwendung von Quecksilbercontacten konnte der Widerstand in $x - y$ genauer als mit einem gewöhnlichen Rheostatenkasten gemessen werden. In der folgenden Tabelle bezeichnet $t_w - t_k$ die Temperaturdifferenz zwischen der warmen und kalten Electrode; in diesen Zahlen sind bereits die Correcturen für die Thermometer und auch diejenige enthalten, welche wegen des Herausragens der Quecksilbersäule des recht langen Thermometers aus der erwärmten Flüssigkeit erforderlich war. Die Zahlen u_g in der folgenden Columnne zeigen die beobachteten Galvanometerausschläge an, welche alle mit keinem Zeichen versehen sind, weil der Strom während des ganzen Versuchs derselben Richtung folgte, nämlich von der kalten Electrode durch die Flüssigkeit zu der warmen. u'_g bezeichnet die berechneten Galvanometerausschläge. Letztere wurden erhalten, indem man annahm, der Strom nehme zu bis $t_w - t_k = 20,45$ nach der Formel $u_g = a(t_w - t_k)$, und nachher aus den beobachteten Galvanometerausschlägen den Werth von a berechnete. Die folgende Columnne enthält den Unterschied zwischen den beobachteten und den berechneten Galvanometerausschlägen. E_K bezeichnet die mittelst der Compensationsmethode erhaltene electromotorische Kraft in Volts. Bei

diesem Versuch war das specifische Gewicht der Zinkvitriollösung 1,060 ($t = 18,6^{\circ} \text{C.}$), die Electroden hatten eine Temperatur von $18,5^{\circ} \text{C.}$, wobei kein Ausschlag am Galvanometer auftrat, obgleich dasselbe so empfindlich war, dass 1 Scaletheil = $0,0,243\,54$ Volts. Die Empfindlichkeitsbestimmung geschah vermittelst eines Daniell'schen Elements (ZnSO_4 und CuSO_4), dessen electromotorische Kraft ich nicht Gelegenheit hatte, besonders zu bestimmen, für welche ich indess den von Hrn. H. F. Weber¹⁾ gefundenen Werth:

$$E_D = 10,954 \cdot 10^1 \frac{\text{cm}^{3/2} \text{g}^{1/2}}{\text{sec}^2}$$

annahm. Freilich waren die Flüssigkeiten von demselben Concentrationsgrade, wie Hr. Weber angab, aber die Metalle waren alt und angegriffen, wenn auch gereinigt, welcher Umstand möglicherweise etwas auf E_D hat einwirken können. (Siehe die folgende Tabelle I.)

Die Werthe für $u_g - u'_g$ sind so klein und abwechselnd positiv und negativ, dass sie recht gut als durch wirkliche Beobachtungsfehler entstanden sein können. Es lässt sich aus diesen Resultaten der Schluss ziehen, dass die electromotorische Kraft proportional den Temperaturdifferenzen der Electroden wuchs, wenigstens bis $t_w - t_k = 20,45$. Später dagegen, bei grösseren Temperaturdifferenzen, scheint die electromotorische Kraft, d. h. die Galvanometerausschläge, schneller als die Temperaturdifferenzen angewachsen zu sein. Eine schnellere Zunahme der Galvanometerausschläge könnte zwar auch dadurch erfolgen, dass der Widerstand des ZnSO_4 sich vermindert hatte, aber im vorliegenden Falle wirkte dies doch höchst unbedeutend, weil der Widerstand im Galvanometer, wie bereits gesagt, 24690 S.-E. und im Voltameter nur 143 Ohm war.

1) H. F. Weber, Vierteljahrsschr. d. Zürich. naturf. Ges. 1877.

Tabelle I.

Die thermoelectrische Kraft zwischen Zn-Amalgam und ZnSO_4 .

$t_w - t_k$	u_g	u'_g	$u'_g - u_g$	E_K	$t_w - t_k$	u_g	u'_g	$n'_g - u_g$	E_K
1,14	3,9	3,709	-0,191		18,79	60,9	61,181	+0,231	
1,40	4,7	4,555	-0,145		19,09	62,2	62,107	-0,093	
1,65	5,3	5,368	+0,068		19,36	—	—	—	0,014 392 6
1,92	6,3	6,246	-0,054		19,92	64,8	64,808	+0,008	
2,33	7,4	7,580	+0,180		20,45	66,2	66,532	+0,332	
2,51	8,0	8,166	+0,166		20,61	67,2			
2,82	9,3	9,174	-0,126		20,96	68,0			
3,12	10,1	10,151	+0,051		21,18	69,1			
3,23	10,6	10,509	-0,091		21,68	70,5			
3,61	11,6	11,745	+0,145		22,06	71,4			
4,02	13,2	13,078	-0,122		22,28	72,5			
4,31	14,7	14,673	-0,027		22,62	73,2			
4,82	15,5	15,681	+0,181		23,10	75,2			
5,15	16,8	16,755	-0,045		23,55	76,6			
5,52	17,7	17,959	+0,259		23,92	77,5			
6,03	19,8	19,618	-0,182		24,26	78,7			
6,56	21,1	21,342	+0,242		24,56	79,9			
7,13	23,1	23,197	+0,097		25,01	81,2			
7,45	24,4	24,238	-0,162		25,48	82,8			
7,96	25,6	25,897	+0,297		25,81	83,9			
8,32	27,3	27,068	-0,232		26,62	—	—	—	0,019 792 0
8,61	27,8	28,012	+0,212		26,91	87,6			
8,94	29,3	29,086	-0,214		27,32	88,7			
9,22	30,2	29,996	-0,204		27,85	90,5			
9,41	30,5	30,614	+0,114		28,16	91,6			
10,08	32,9	32,794	-0,106		28,35	92,3			
10,71	34,8	34,844	+0,044		28,90	93,8			
10,99	35,6	35,755	+0,155		29,12	94,9			
11,51	37,6	37,447	-0,153		29,49	95,8			
11,62	37,8	37,804	+0,004		29,81	97,2			
12,03	39,3	39,138	+0,162		30,16	98,5			
12,43	40,4	40,441	+0,041		30,56	99,8			
12,90	41,8	41,969	+0,169		30,97	101,3			
13,44	43,9	43,726	-0,174		31,33	102,7			
13,61	44,7	44,729	-0,421		31,49	103,2			
13,59	45,1	45,385	+0,285		32,30	—	—	—	0,024 283 1
14,32	46,7	46,589	-0,111		32,62	107,5			
14,85	48,1	48,313	+0,213		32,90	108,5			
15,32	49,9	49,842	-0,058		33,16	109,3			
15,76	51,2	51,273	+0,073		33,42	110,2			
16,03	52,0	52,152	-0,048		33,88	111,8			
16,33	53,2	53,128	-0,072		34,39	—	—	—	0,025 947 3
16,65	54,1	54,169	+0,069		34,65	114,2			
16,92	55,0	55,047	+0,047		34,92	115,1			
17,31	56,2	56,316	+0,116		35,18	115,7			
17,59	57,1	57,227	+0,127		35,41	117,1			
17,89	58,0	58,203	+0,203		35,86	118,7			
18,08	58,8	58,829	+0,021		36,07	119,6			
18,27	59,1	59,440	+0,340						

Obschon es nicht meine Absicht war, speciell zu untersuchen, inwiefern die thermoelectrische Kraft von dem Concentrationsgrade der Flüssigkeit abhängig wäre, so wurde doch ein ähnlicher Versuch wie der vorhergehende mit einer Zinkvitriollösung vom specifischen Gewicht 1,025 ($t=17,9^{\circ}\text{C.}$) gemacht. Die Ergebnisse von vier Messungen sowohl bei diesem als beim vorhergehenden Versuch sind in folgender Tabelle angegeben.

Tabelle II.

Die thermoelectrische Kraft für zwei ZnSO_4 -Lösungen von verschiedenem Concentrationsgrade.

$t_w - t_k$	ZnSO_4 . Spec. Gew. 1,060		$t_w - t_k$	ZnSO_4 . Spec. Gew. 1,205	
	E_K	E_K pro 1°C.		E_K	E_K pro 1°C.
19,36	0,014 392 6	0,000 743 4	18,53	0,014 319 9	0,000 772 8
26,62	0,019 792 0	0,000 743 5	23,26	0,017 975 3	0,000 772 8
32,30	0,024 283 1	0,000 751 8	29,12	0,022 763 1	0,000 781 7
34,39	0,025 947 3	0,000 752 5	35,22	0,027 584 3	0,000 783 4

Nach diesen Versuchen zu urtheilen, würde also die thermoelectrische Kraft mit der Concentration wachsen. Vergleichshalber mögen hier noch angeführt werden die von verschiedenen Forschern gefundenen Werthe der electromotorischen Kraft, welche einer Temperaturdifferenz von 1°C. bei Electroden von Zn-Amalgam in ZnSO_4 -Lösung entspricht.

Tabelle III.

	E_K pro 1°C.	Spec. Gew.	Temp.
Lindig . . .	0,000 62	?	60°
Hoorweg . .	0,004 2	?	10
Bouty	0,000 718 7	1,17	} $0-60^{\circ}$
	0,000 677 7	1,32	
	0,000 691 9	1,40	
Ebeling . .	0,000 780 3	1,0591	20°
	0,000 788 0	1,1031	"
	0,000 796 7	1,2009	"
	0,000 799 6	1,2385	"