

Ueber die thermoelectrischen Ströme und die Spannungsgesetze bei den Electrolyten.

Von Dr. Heinrich Wild.

(Auszug aus den zwei Vorträgen in der naturforschenden Gesellschaft in Zürich, gehalten den 26. Oktober 1857 und 25. Jan. 58.)

Die Untersuchungen, welche das Thema dieser Vorträge bildeten, wurden in der Absicht unternommen, eine Lücke im Gebiete der thermoelectrischen Ströme auszufüllen. Der Entdecker der letztern, J. Seebeck, hat bloss metallische Körper in dieser Hinsicht untersucht. Th. Andrews gieng einen Schritt weiter und wies auch zwischen Metallen und feurig-flüssigen Salzen thermoelectrische Ströme nach. An diese Versuche reihen sich diejenigen von Buff über das thermoelectrische Verhalten zwischen Metallen und Gasen und die von Le Roux, Becquerel, Buff und Gangain bei Metallen und Glas. Eigenthümlicher Weise sind aber die im Gebiet der strömenden Electricität gewöhnlich in Anwendung kommenden Electrolyten, wie die wässerigen Lösungen von Säuren, Alcalien und Salzen in ihrer Combination mit Metallen nicht untersucht worden, und ebenso hat man auch bisanhin zwischen den Electrolyten selbst keine thermoelectrische Erregung nachgewiesen.

Was die erstere Art dieser Combinationen, nämlich diejenige von Lösungen und Metallen anbetrifft, so habe ich zwar aus einigen vorläufigen rohen Versuchen auf eine sehr starke thermoelectrische Wirkung bei denselben geschlossen, behalte mir indessen

vor, dies durch weitere, schärfere Messungen über allen Zweifel darzuthun.

Dagegen glaube ich, durch meine Versuche und die daran geknüpften Erörterungen die thermoelectrischen Ströme bei den Electrolyten als sicher nachgewiesen zu haben.

Als ich bei Untersuchung der letztern zu messenden Beobachtungen schritt, um gewisse Gesetze herauszufinden, machte sich das Bedürfniss fühlbar, zuvor die Electrolyten darauf zu prüfen, ob und inwiefern sie untereinander dem Volta'schen Spannungsgesetze gehorchen.

Im Folgenden werde ich nun bloss die Resultate dieser Untersuchungen und der Messungen über die thermoelectromotorischen Kräfte der Electrolyten mittheilen, indem ich hinsichtlich des Nähern über die Art und Weise der Beobachtungen, über die angewandten Apparate u. s. f. auf eine grössere, demnächst in Poggendorff's Annalen erscheinende Abhandlung verweise.

a) Die Spannungsgesetze bei den Electrolyten.

1. Die Electrolyten befolgen im Allgemeinen untereinander nicht das Spannungsgesetz.

2. Die electromotorischen Kräfte zwischen den Electrolyten ändern sich im Allgemeinen mit der Concentration der Lösungen.

3. Auch die Verbindungen gleicher Ordnung befolgen im Allgemeinen nicht das Spannungsgesetz.

4. Dagegen gehorchen alle schwefelsauren neutralen Salze, welche der Formel ROSO_3 entsprechen, sowie Mischungen aus je zweien derselben und ver-

schiedene Concentrationen desselben Salzes dem Spannungsgesetz.

Eine Ausnahme von dieser Regel macht das schwefelsaure Ammoniak.

5. Zu der Spannungsreihe dieser schwefelsauren Salze gehören nicht diejenigen, welche der Formel $R_2O_3, 3SO_3$ entsprechen.

6. Die Säuren bilden im Allgemeinen keine Spannungsreihe und ebenso gehorchen auch diejenigen neutralen Salze, bei welchen die Basis dieselbe ist und bloss die Säure wechselt, im Allgemeinen nicht dem Spannungsgesetz.

7. Die Haloidsalze des Kalium's, nämlich: Chlorkalium, Bromkalium und Jodkalium, befolgen untereinander das Spannungsgesetz.

Sämmtliche Reagentien, welche zur Prüfung dieser Sätze angewandt wurden, waren chemisch rein und es ist dies von Belang, denn die geringste Verunreinigung derselben bedingt Ausnahmen von diesen Gesetzen. Deshalb unterdrücke ich denn auch einige aus weitem Versuchen gewonnene Resultate, da ich mir über die chemische Reinheit der dabei gebrauchten Substanzen keine Gewissheit verschaffen konnte. Dem Chemiker dürften wohl diese Spannungsgesetze sehr willkommene physikalische Charaktere von Verbindungsgruppen darbieten, und ich bin daher der Ansicht, dass eine weitere Verfolgung derselben sehr wünschenswerth wäre.

b) Die thermoelectromotorischen Kräfte bei den Electrolyten.

Die Bestimmung dieser electromotorischen Kräfte geschah durch Compensation mittelst einer 20-elemen-

Der positive Strom geht dabei an der erwärmten Berührungsstelle in der Richtung der Pfeile. ΔE stellt die thermoelectromotorische Kraft eines Kupfer-Neusilber-Elements bei gleicher Temperatur-Differenz der Löthstellen dar. Die Zahlen in den runden Klammern bezeichnen die spec. Gewichte der Lösungen bei ungefähr 20°C . und diejenigen in den übrigen Klammern die Anzahl der Beobachtungen. Befolgen nun die Glieder dieser Reihe das Spannungsgesetz, so muss z. B. die thermoelectromotorische Kraft von: $\text{KOSO}_3(1.07) - \text{ZnOSO}_3(1.09) = \text{CuOSO}_3(1.10) - \text{KOSO}_3(1.07) - [\text{CuOSO}_3(1.10) - \text{ZnOSO}_3(1.09)] = \Delta E. 2.11$ sein, und wir können also die Gültigkeit dieses Gesetzes prüfen, wenn wir diese Combination der Messung unterwerfen. Die Vergleichung der folgenden Daten zeigt, dass das Gesetz allerdings als gültig betrachtet werden kann.

	berechnet	beobachtet
$\text{KOSO}_3(1.07) - \text{ZnOSO}_3(1.20) = \Delta E.$	4.18	4.09 ± 0.21 [5]
$\text{KOSO}_3(1.07) - \text{ZnOSO}_3(1.09) = \text{ » }$	2.11	2.17 ± 0.18 [4]
$\text{MgOSO}_3(1.05) - \text{ZnOSO}_3(1.20) = \text{ » }$	2.68	2.74 ± 0.34 [6]

5. Die thermoelectrische Kraft der Salzlösungen scheint im Allgemeinen mit abnehmender Concentration zu wachsen.

Dieser Satz könnte etwas paradox erscheinen; ich glaube indessen, er sowohl als der dritte Satz erkläre sich durch die Beobachtung, dass sowohl Zinkvitriol als Kupfervitriol mit destillirtem Wasser thermoelectrische Ströme geben, welche in beiden Fällen an der erwärmten Grenzfläche vom Wasser zum Salz gehen.

Aus obiger Tabelle folgt endlich für die Salzlösungen von annähernd gleichem spec. Gewichte folgende thermoelectrische Spannungsreihe:

thermoelectr. Spannungsreihe	gew. Spannungsreihe
KOSO ₃	K
MgOSO ₃	Mg
ZnOSO ₃	Zn
FeOSO ₃	Fe
NiOSO ₃	Ni
CuOSO ₃	Cu

welche mit der gewöhnlichen Spannungsreihe der Radiale eine merkwürdige Uebereinstimmung zeigt. Ich wage noch nicht zu entscheiden, ob diese Uebereinstimmung eine bloss zufällige sei oder nicht, und enthalte mich daher vor der Hand noch aller weitern Schlussfolgerungen.

Was die Flüssigkeiten betrifft, welche nicht derselben Spannungsreihe angehören, so ergibt zwar eine nähere Betrachtung, dass hier der durch Erwärmung der einen Grenzfläche hervorgebrachte Strom das Resultat einer Reihe electromotorischer und thermoelectromotorischer Kräfte sei. Aus der Beobachtung, dass die electromotorische Kraft auch bei solchen Combinationen innerhalb der Beobachtungsfehler proportional der Temperatur-Differenz sei, zog ich indessen den Schluss, es seien jene störenden Einflüsse innerhalb der hier in Betracht kommenden Temperatur-Grenzen von ganz untergeordneter, zu vernachlässigender Bedeutung, und daher wird denn der besondere Nachweis des folgenden Satzes nicht überflüssig erscheinen.

6. Die Electrolyte, welche nicht derselben Spannungsreihe angehören, befolgen auch in thermoelectrischer Hinsicht nicht das Spannungsgesetz.

Der Vergleichung halber theile ich schliesslich eine kleine Tafel über electromotorische Kräfte mit, da mir keine solche Zusammenstellung bekannt ist. Die electromotorische Kraft eines Daniell'schen Elements wurde dabei als Einheit angenommen.

Beobachter.	Kette.	Electr. Kraft
	Daniell'sches Element	1000.00
<i>Neumann</i>	Polarisat. v. Kupferelectroden in verdünnter Schwefelsäure . . .	508.70
»	Pol. von Kupferelectr. in Kupfer- vitriol	12.10
»	Thermokette v. Wismuth - Kupfer bei 100° D. Temp.Differenz d. L.	3.90
<i>Wheatstone</i>	Th. K. von Wismuth - Antimon bei 100° T. D.	10.57
<i>Kohlrausch</i>	Th.-Kette von Eisen-Neusilber bei 10—15° T. D.	0.150
	also diejenige v. Wismuth-Kupfer bei 100° T. D.	2.29 — 2.65
<i>Thomson</i>	Th.-Kette von Wismuth-Kupfer bei 100° T. D.	6.05
<i>Wild</i>	Th.-Kette von Kupfer-Neusilber bei 100° T. D.	1.108
»	also die von Wismuth-Kupfer bei 100° T. D.	6.26
	und die von Wismuth-Antimon (gegossen) bei 100° T. D.	10.03
»	Th.-Kette von $\text{CuOSO}_3(1.10)$ — — $\text{KOSO}_3(1.07)$ bei 100° T. D.	6.34
»	Th. Kette von $\text{CuOSO}_3(1.10)$ — $\text{SO}_3 + \text{aq}(1.05)$ bei 100° T. D.	26.70
	Ketten bloss aus Flüssigkeiten zusammengesetzt:	
»	$\text{Cu } \ddot{\text{S}}(1.10) - \text{K } \ddot{\text{N}}(1.07) -$ $- \ddot{\text{N}} + \text{aq}(1.05)$	9.97
»	$\text{Cu } \ddot{\text{S}}(1.10) - \text{Zn } \ddot{\text{S}}(1:20) -$ $- \ddot{\text{S}} + \text{aq}(1.05)$	8.64
»	Th. K. v. Zink — $\text{ZnOSO}_3(1.12)$ von 10° T. D. auf 100° berechnet ungefähr	73

Neumann bediente sich hiebei der Methode der Einschaltung in die Brücke des Wheatston'schen Differen-

tialwiderstandsmessers; Kohlrausch bestimmte die electromotorische Kraft auf electroscopischem Wege; die Zahl von W. Thomson ist aus seinen Abhandlungen über die mechanische Theorie der Electrolyse und der thermoelectrischen Ströme gezogen; meine Messungen an Kupfer-Neusilber wurden nach Ohm'scher und Poggendorff'scher Methode ausgeführt, die übrigen erfolgten durch Compensation mit dieser Kette. Aus Kohlrausch's Beobachtung und der meinigen habe ich die electromotorische Kraft von Wismuth-Kupfer und Wismuth-Antimon nach Zahlen berechnet, welche ich einer noch nicht veröffentlichten Untersuchung von Hrn. Prof. Kirchhoff und Dr. Matthiessen entnahm. (Nähere Daten über Wheatstone's Bestimmung sind mir nicht bekannt).

Endlich sei noch bemerkt, dass die neuen Thermostrome auch insofern Interesse darbieten, als sie auf Fehlerquellen aufmerksam machen, welche bei Bestimmung gewisser electromotorischer Kräfte zu vermeiden sind, und die Erklärung des Erdmagnetismus aus thermoelectrischen Strömen erleichtern. Einer praktischen Anwendung werden wohl bloss diejenigen zwischen Metallen und Flüssigkeiten fähig sein.