

Sitzungsberichte
der
mathematisch - physikalischen Classe
der
k. b. Akademie der Wissenschaften
zu **München.**

Band VII. Jahrgang 1877.



München.
Akademische Buchdruckerei von F. Straub.
1877.

In Commission bei G. Franz.

Herr W. von Beetz sprach:

„Ueber die electromotorische Kraft und den inneren Widerstand einiger Thermosäulen.“

Unter den thermoelectrischen Säulen, welche für Hervorbringung stärkerer Ströme empfohlen worden sind, haben sich vorzüglich zwei Eingang in die Praxis verschafft, die von Noë und die von Clamond, modificirt von Koch. Die Noë'sche Säule ist in ihrer ursprünglichen Form, in welcher die Elemente so angeordnet sind, dass sämmtliche Löthstellen in einer Geraden liegen und durch eine Reihe kleiner Gasflammen geheizt werden, von Herrn von Waltenhofen auf ihre electromotorische Kraft und ihren Widerstand untersucht und beschrieben worden¹⁾. Die abgeänderte Gestalt, in welcher die Elemente so angebracht sind, dass alle Löthstellen in einer Kreisperipherie liegen und mittelst kupferner Heizstifte durch eine einzige Bunsenflamme erwärmt werden, ist ebenfalls von Herrn von Waltenhofen beschrieben worden und sowohl dieser Physiker²⁾, als auch neuerdings Herr Streintz³⁾ haben die Constanten solcher Säulen bestimmt. Ueber die Clamond'sche

1) Poggend. Ann. CXLIII p. 113, Carls Repert. VII p. 1 (1871.)

2) Poggend. Ann. CXLVI p. 617 (1872.)

3) Carls Repert. XIII p. 4 (1877.)

Säule hat Herr Rolland⁴⁾ Messungen veröffentlicht, welche den besonderen Zweck haben, die Abhängigkeit des inneren Widerstandes der Säule von dem Grade der Erhitzung zu bestimmen. Ueber ihre electromotorische Kraft sind mir nur die älteren Angaben von Clamond und Mure⁵⁾ bekannt.

Was zunächst die Widerstandsbestimmungen an Thermosäulen betrifft, so möchte ich an das erinnern, was ich früher über diesen Gegenstand gesagt habe⁶⁾. Wenn während der Widerstandsmessung ein Strom durch die Löthstellen der Thermosäule geht, so setzt sich der primären electromotorischen Kraft derselben, E , eine secundäre entgegen, welche man als die Peltiersche Polarisation bezeichnen kann und die der Stromstärke gerade proportional, also $= ik$ ist. Wenn daher der Gesamtwiderstand der Säule $= x$ ist, so wird jetzt die Stromstärke

$$i = \frac{E - ik}{x} = \frac{E}{x + k}$$

sein, d. h. jene der Stromstärke proportionale Gegenkraft spielt die Rolle eines von der Stromstärke unabhängigen Leitungswiderstandes. Dieser Thatsache ist es zuzuschreiben, dass die verschiedenen Methoden der Widerstandsbestimmung für ein und dieselbe Combination verschiedene Werthe ergeben. Vor Allem wird man solche Methoden vermeiden müssen, welche einen andauernden Stromschluss verlangen und unter diesen wieder solche, welche (wie die Ohmsche oder die von Rolland benutzte Wheatstonesche) aus mehreren hintereinander ausgeführten Messungen bestehen, bei denen der Strom wohl im Galvanometer, aber nicht in der Säule die gleiche Stärke hat. Es ergibt sich zwar aus den

4) Compt. rend. LXXXVI p. 1026 (1877).

5) Ibid. LXVIII p. 1455 (1869).

6) Poggend. Ann. CXXIX p. 520 (1866).

Messungen, dass jene mit k bezeichnete scheinbare Widerstandsvermehrung nicht sehr gross ist gegen x , immerhin aber macht sie die Messungen unsicher, und auch Herr Rolland hat bemerkt, dass wohl die Veränderung in der electromotorischen Kraft seiner Säule nicht ohne Einfluss auf das Ergebniss seiner Widerstandsmessungen geblieben sei.

Um den normalen Widerstand einer Thermosäule zu bestimmen, bediene ich mich desshalb immer nur der Brückenmethode, wobei ich den Strom, welcher durch die Zweigleitungen geführt wird, immer nur momentan schliesse⁷⁾. Der so erhaltene normale Widerstand ist aber nicht der, welcher während der Arbeitsleistung der Thermosäule wirklich vorhanden ist. Um diesen zu finden, wende ich die Methode an, welche mir schon früher zur Bestimmung innerer Widerstände von Batterien, besonders auch von Thermosäulen, gedient hat⁸⁾. Diese Methode, darauf beruhend, dass der Strom eines Daniellschen Normalelementes zweimal hintereinander bei verschiedener Schlittenstellung nach der du Bois'schen Compensationsmethode durch den Strom der Thermosäule (als compensirenden Säule) auf Null gebracht wird, verlangt ebenfalls nur momentane Stromschlüsse. Der Werth k kommt desshalb äusserst wenig in Betracht; immerhin wird es nie gelingen, ihn ganz unschädlich zu machen, da die compensirende Säule immer etwas vor der compensirten geschlossen wird.

Zur Bestimmung der electromotorischen Kraft der Thermosäule compensire ich einmal ein Daniell'sches Normalelement durch eine beliebige stärkere Säule (ein oder mehrere grovesche Elemente) und dann die fragliche Thermosäule durch dieselbe stärkere Säule. Das Verhältniss der in beiden Fällen durch den Schlitten vom Compensatordraht ab-

7) Vergl. hierüber meine oben angezogene Arbeit.

8) Poggend. Ann. CXLII p. 573 (1871).

geschnittenen Längen ist dann unmittelbar die electromotorische Kraft der Thermosäule in der Einheit $D = 1$. Für diese Messungen habe ich mich stets des von mir angegebenen Universalcompensators bedient, dessen Einrichtung ich bei Gelegenheit der jüngsten Naturforscherversammlung gezeigt habe und demnächst in den Annalen der Physik und Chemie beschreiben werde.

Die Angaben, welche die Herren von Waltenhofen und Streintz über die Noë'sche Thermosäule gemacht haben, sind wohl so erschöpfend, dass weitere Mittheilungen über dieselbe unnöthig wären. Aber die erwähnten Angaben beziehen sich auf neue Apparate, diejenigen, welche ich im Nachfolgenden mache auf eine viel und leider oft ohne die nöthige Vorsicht benützte lineare Säule von 80 Elementen, welche in vier Gruppen von je 20 abgetheilt sind. Die Säule ist eine der älteren, welche Noë construirt hat und zeigt schon äusserlich einige Defecte. Die negativen Kupferdrähte, welche mit ihren Enden nur wenig in die positiven Antimonzinkcylinder heineinragen, sind theilweise ganz von denselben getrennt, oberflächlich oxydirt und berühren sie nur durch Federdruck. In der That ging denn auch von dem Strome einer vierpaarigen Chromsäurebatterie gar nichts durch die ganze Säule hindurch. Eben- sowenig zeigten von den vier Abtheilungen der Säule, welche mit A, B, C und D bezeichnet werden mögen, A, C und D irgend welche Leitungsfähigkeit, der Widerstand in B dagegen war relativ gering, nämlich $= 1,495 \text{ Q. E.}$ Ich hielt demnach die Säule für ganz unbrauchbar geworden und war um so mehr überrascht, als sie beim Erhitzen (bei Benützung aller 80 Elemente hintereinander) in der Minute 5,3 Cubcm. Knallgas lieferte. Es waren wohl zwei Umstände, welche jetzt die Leitung vermittelten, nämlich die Vermehrung des mechanischen Druckes, mit welchem sich das Kupfer an die Metalllegirung in Folge der Ausdehnung

beider Metalle anlegte, dann aber die Vergrößerung, welche die Leitungsfähigkeit von Metalloxyden beim Erhitzen erfährt.⁹⁾

Die Messung der electromotorischen Kräfte der Gruppen ergab:

$$\begin{array}{rcl}
 A & = & 1,604 \text{ D} \\
 B & = & 1,595 \text{ —} \\
 C & = & 1,604 \text{ —} \\
 D & = & 1,621 \text{ —} \\
 \hline
 80 \text{ Elemente} & = & 6,424 \text{ D} \\
 1 \text{ Element} & = & 0,08 \text{ D.}
 \end{array}$$

Als die sichtbar schadhafte Stellen der Säule durch Löthung ausgebessert waren, liessen sich die Widerstände der vier Gruppen bestimmen; es war der von

$$\begin{array}{rcl}
 A & = & 3,8 \text{ Q. E.} \\
 B & = & 1,5 \text{ — —} \\
 C & = & 14,0 \text{ — —} \\
 D & = & 30,5 \text{ — —}
 \end{array}$$

die electromotorischen Kräfte aber hatten dadurch so gut wie keine Veränderung erfahren.

Die Widerstandsbestimmungen, welche an der Säule nach der Compensationsmethode ausgeführt wurden, während dieselbe in Thätigkeit war, ergaben begreiflicher Weise wiederum eine bedeutende Widerstandsabnahme beim Erwärmen, so zwar, dass der Gesamtwiderstand der 80 Elemente, der nach obiger Messung ursprünglich = 50 Q. E. war, bis auf 5,9 Q. E. hinabging.

Was aus diesen Versuchen hervorgeht, ist, dass selbst die stark abgenützte Säule noch einige ihrer guten Eigenschaften bewahrt hat. Die electromotorische Kraft eines

⁹⁾ Vergl. meine Untersuchungen hierüber in Poggend. Ann. CXI p. 619 (1860).

Elementes der linearen Säule soll nach von Waltenhofen ungefähr = 0,10 D, bei starker Ueberhitzung = 0,13 D sein, während derselbe die electromotorische Kraft eines Elementes der mit Heizstiften geheizten Cylindersäule = 0,08 D fand. Hierbei waren die Heizstifte schwach glühend erhalten. Herr Streintz fand für die Kraft eines Elementes einer solchen Cylindersäule nur 0,04 D (108 Elemente = 4,3 D) und nahe übereinstimmend damit lieferte mir eine von Dörffel in Berlin gearbeitete zwanzigpaarige Cylindersäule durch einen einfachen Bunsenbrenner erhitzt nur die Kraft 0,97 D, also für ein Element 0,048 D; diese Kraft wuchs aber beim Erhitzen mit einem Dreiflambrenner bis 1,41 D, also für ein Element auf 0,07 D. Den Normalwiderstand dieser Säule fand ich = 1,32 Q. E.; während des Erhitzens wurde er nach der Compensationsmethode = 1,52 Q. E. gefunden. Die alte abgenützte Säule hatte also immer noch eine verhältnissmässig sehr hohe electromotorische Kraft; dass diese überhaupt abgenommen hatte, war wohl den eingeschobenen Oxydschichten zuzuschreiben.

Die anderen guten Eigenschaften der Noëschen Säule sind: ihre sofortige Verwendbarkeit, sobald einmal die Gasbrenner angezündet worden sind und die Gleichmässigkeit der Wirkung in den vier Gruppen. Hieran hatte der Gebrauch nichts geändert.

Die Clamondsche Säule, von der mir zwei Exemplare in der von Koch in Eisleben ausgeführten Construction zu Gebote standen, hat gegen die Noësche den Nachtheil, dass sie lange (eine Stunde lang) geheizt werden muss, ehe sie zu ihrer vollen Wirkung gelangt, dagegen den grossen Vortheil der Dauerhaftigkeit und Unveränderlichkeit, indem sämtliche Elemente in einen Thonmantel eingebettet sind. Die Löthstellen liegen sämtlich in der inneren Cylindermantelfläche und werden durch einen cylinderischen Brenner mit

vielen Brennöffnungen geheizt. Bei der Heizung der einen Säule (I) wandte ich den von Koch beigegebenen Gasregulator an, bei der anderen (II) war derselbe entfernt. Jede der Säulen besteht aus 120 Elementen, welche in vier Gruppen zu je 30 abgetheilt sind. Die Widerstände der einzelnen Gruppen, sowie der ganzen Säulen wurden nach der Brückenmethode bestimmt und zwar einmal mit momentanem Stromschluss, einmal mit dauerndem. Hierdurch wurden die beiden Widerstandswerthe x und x' gefunden, deren Differenz $x' - x = k$ den durch die Peltiersche Polarisirung scheinbar hinzukommenden Widerstand ausdrückt. Es wurde gefunden:

Säule I.				Säule II.		
	x	x'	k	x	x'	k
Abtheilung A	0,560	0,575	0,015	0,705	0,720	0,015
— — B	0,555	0,570	0,015	0,820	0,835	0,015
— — C	0,500	0,514	0,014	0,795	0,810	0,015
— — D	0,455	0,459	0,014	0,796	0,810	0,014
Summa:	2,060	2,118	0,058	3,116	3,175	0,059
Ganze Säule	2,060	2,119	0,059	3,110	3,170	0,060

Die Abtheilung A ist die oberste, D die unterste.

Die electromotorische Kraft der beiden Säulen fand ich sehr viel geringer, als sie der Angabe nach sein sollte. Während Herr Koch angibt, dass seine Säule in seinem Voltometer eine Knallgasentwicklung von 7 bis 8 Cubcm. in der Minute gebe, gelang es mir nie, viel über 4 Cubcm. zu erhalten. Ich möchte daraus indess nicht schliessen, dass nicht unter günstigeren Bedingungen eine grössere Wirkung erzielt werden könne. Die folgenden Zahlen sollen nicht die electromotorischen Kräfte geben, welche man mit den Koehschen Säulen erreichen kann, sondern nur die, welche man in der Regel erhält, wobei ich bemerke, dass meine

Versuche an sehr heissen Sommertagen angestellt worden sind, so dass die Luftkühlung eine äusserst ungünstige war; auch war der Gasdruck nur ein geringer.

	Säule I.	Säule II.
Abtheilung A	0,920 D	0,867
— — B	0,815 —	0,880
— — C	0,557 —	0,650
— — D	0,338 —	0,274
120 Elemente	2,630 D	2,671 D
1 Element	0,022 D	0,022 D

Was aus diesen Zahlen vor Allem hervorgeht, ist, dass die Brenner ganz ungünstig angebracht sind. Die Gase der Flammen erhitzen die oberen Abtheilungen der Säulen weit stärker, als die unteren, so dass die letzteren weitaus nicht ausgenützt werden. Ich habe den Brenner der Säule I herausgenommen und tiefer gelegt und dann bei gleichem Gasverbrauch wie früher die folgenden electromotorischen Kräfte gefunden:

Abtheilung A	0,655 D
— — B	0,819 —
— — C	0,800 —
— — D	0,619 —
120 Elemente	2,893 D
1 Element	0,024 D

Jetzt waren die mittleren Abtheilungen am stärksten erwärmt. Wenn das Brennröhr ausser der gehörigen Tiefe auch noch die richtige Länge erhält, so wird die electromotorische Kraft der ganzen Säule noch erheblich gesteigert werden können.

Um endlich einen Begriff zu bekommen von der Veränderung, welche der Widerstand dieser Thermosäulen durch

die Erwärmung erfährt, habe ich die Säule mit zunehmender Flammengrösse geheizt und jedesmal wenn eine Constanz der Stromstärke erreicht war, durch die Compensationsmethode den Widerstand und die electromotorische Kraft bestimmt. Es wurde gefunden:

Electromotor. Kraft.	Widerstand
	Q. E.
—	2,06 (normal)
1,96 D	2,20
2,23	2,36
2,39	2,50
2,55	2,70
2,96	2,93

Ein bestimmtes Gesetz, welches die beiden gefundenen Grössen miteinander verbindet, lässt sich nicht erwarten, da die Luftkühlung nicht immer dieselbe war. Jedenfalls findet eine ziemliche Regelmässigkeit in der Widerstandszunahme mit der Temperatur statt und zwar in einem Betrage, gegen welchen der oben gefundene Werth von k nur gering ist.

Was nun die aus den mitgetheilten Versuchen sich ergebenden Schlüsse über die Brauchbarkeit der Noëschen und der Clamond-Kochschen Thermosäulen betrifft, so gewinnt die letztere durch ihre grosse Solidität den Vorzug für technische Zwecke. Dass sie lange vor dem Gebrauch angeheizt werden muss, ist hiefür gleichgültig; einmal in Thätigkeit arbeitet sie mit grosser Constanz, sowohl in Bezug auf ihre electromotorische Kraft, als auf ihren Widerstand, fort. Auch wenn bei gleicher Elementenzahl die electromotorische Kraft hinter der der Noëschen Thermosäule zurückbleibt, wird ihre Brauchbarkeit nicht geringer, da die Vermehrung der Elemente leicht zu bewerkstelligen ist.

Nur die Brenner müssen den obigen Angaben entsprechend zweckmässiger construirt werden. Dagegen bietet die Noësche Säule für Laboratorienzwecke die grosse Annehmlichkeit, dass man (durch Koppelung mehrerer Cylindersäulen) eine ergiebige Stromquelle schnell zur Hand hat, deren electromotorische Kraft ebenfalls recht constant ist, und deren Dauerhaftigkeit in der neuen Construction auch schon wesentlich gewonnen hat.
