

die Integration nach  $N$  ein vom Durchmesser unabhängiges Resultat und die Integration nach  $s: \pi d$ , sodass in der That die mitgeführte Electricitätsmenge  $d$  proportional wird.

Obige Betrachtung lässt zugleich die Bedingung für die Gültigkeit dieses Gesetzes erkennen und zeigt, dass es nur ein angenähertes sein kann.

(Schluss im nächsten Heft.)

## II. *Thermische Theorie des galvanischen Stroms;* *von J. L. Hoorweg.*

1. In seiner bekannten Abhandlung über die thermoelectrischen Erscheinungen weist Clausius darauf hin, dass die Helmholtz'sche Theorie über das Auftreten eines Potentialunterschiedes<sup>1)</sup> zwischen zwei Metallen nicht im Stande ist, von den Peltier'schen Wirkungen Rechenschaft zu geben.

Darauf entwickelt Clausius den theilweise bereits früher von Buys-Ballot<sup>2)</sup> gegebenen Satz, dass in den Contactpunkten zweier Metalle die Wärmebewegung selbst Potentialdifferenzen zuwege bringt und zeigt, dass diese Hypothese das Auftreten der genannten Wirkung vollkommen erklärt.

Nun hat Thomson<sup>3)</sup> bewiesen, dass — einmal die von Peltier entdeckte Abkühlung und Erwärmung als Thatsache angenommen — die mechanische Wärmetheorie von selbst zu einer Theorie der Thermostrome führt, die vollständig wird, wenn man die Annahme hinzufügt, dass vorübergehend durch Erwärmung auch in ein- und demselben Metalle die Peltier'sche Erscheinung eintreten kann.

1) Helmholtz, Ueber die Erhaltung der Kraft, p. 47.

2) Buys-Ballot, Physiologie van het onbewerktuigde ryk.

3) Thomson, Philos. Mag. 11. p. 214.

Tait<sup>1)</sup> hat ferner gezeigt, dass man für die zeitweise Potentialänderung in demselben Metalle nur anzunehmen braucht, dass sie der absoluten Temperatur proportional sei, um zu der empirischen Formel von Avenarius

$$F = A (t - t_1) \left( T - \frac{t + t_1}{2} \right)$$

zu gelangen, welche nochmals von Tait experimentell bestätigt wird.

Endlich ist von Edlund<sup>2)</sup> die Grösse des Peltier'schen Effectes erfahrungsmässig festgestellt und bewiesen, dass die electromotorische Kraft der Thermoelemente bei gleichem Temperaturunterschiede diesem Effecte proportional ist, in Uebereinstimmung mit der Thomson'schen Formel:

$$F = J \frac{\pi}{t} \tau.$$

So scheint man eine rationelle Erklärung der thermo-electrischen Erscheinungen ganz auf der Annahme von Clausius von der Umsetzung der Wärme in Electricität aufbauen zu können.

Man kann sich dann die Sache folgendermassen vorstellen:

In jedem Contact zweier Metalle ist die Wärmebewegung fortwährend thätig, das eine Metall auf ein höheres Potentialniveau zu bringen als das andere, in solcher Weise, dass ein constanter Unterschied der beiden Niveaus auftritt. Clausius vergleicht diese Wirkung mit der einer abgeschlossenen Gasmasse, die durch ihre Bewegung fortwährend den Kolben vom Boden des Cylinders zu entfernen strebt. Haben wir also eine an beiden Enden mit einem Zinkdraht versehene Kupferstange, dann ist das dabei vorkommende Potentialniveauprofil wie in Taf. IIIB Fig. 1, und die beiden Zinkdrähte liegen in electrischer Hinsicht in demselben Niveau. Wird nun  $\alpha$  erwärmt, so nimmt durch die vermehrte Wärme-

1) Tait, Proc. Roy. Soc. Edinb. 1870 und 1871.

2) Edlund, Pogg. Ann. Bd. 143. p. 534. 1871.

bewegung die Potentialdifferenz zu, und das Profil geht über in Taf. IIIB. Fig. 2.

Das warme Zink liegt in einem höhern Niveau als das kalte, und die Verbindung beider durch einen neutralen Draht gibt einen Thermostrom von  $b$  nach  $a$ . Lässt man, anstatt in  $a$  zu erwärmen, durch das System einen galvanischen Strom in der Richtung des Pfeiles (Taf. IIIB Fig. 1) gehen, dann sinkt dieser in  $a$  auf ein tieferes und steigt in  $b$  zu einem höhern Niveau auf. Beim ersten Uebergange wird, ebenso wie beim Fallen, Wärme erzeugt. Beim zweiten ist, wie beim Heben von Lasten, Wärme nöthig. In  $a$  entsteht also Erwärmung und in  $b$  Abkühlung.

Clausius zeigt, dass bei Metallen der Potentialunterschied proportional der absoluten Temperatur zunimmt, und demnach würden alle Thermostrome dem Temperaturunterschiede an den Löthstellen proportional sein müssen.

Dies ist nicht der Fall; es kommt selbst oft vor, dass bei starker Erwärmung die electromotorische Kraft des Thermostromes abnimmt und Null wird (Neutraler Punkt).

Um das Vorhandensein eines neutralen Punktes zu erklären, nimmt Clausius an, dass bei der Erwärmung auch in jedem Metalle selbst Potentialunterschiede zwischen zwei Schichten auftreten können.

Das Potentialprofil kann dann bei Erwärmung von Taf. IIIB Fig. 1 in Taf. IIIB Fig. 3 übergehen, und obgleich die Potentialdifferenz zugenommen hat, liegen beide Zinkdrähte wieder in demselben Niveau.

Alles dieses scheint einfach und rationell.

Bei näherer Ueberlegung fehlen jedoch einige Glieder in der Kette.

a. Erstens ist das Auftreten der Peltier'schen Wirkung in demselben Metalle nach vieler Anstrengung von Thomson nur zweifelhaft bewiesen.

b. Zweitens ist z. B. Wismuth positiv gegen Antimon, und doch geht der Strom in dem erwärmten Punkt vom ersten Metall zum zweiten.

c. Drittens glaubt Péclet<sup>1)</sup> bewiesen zu haben, dass bei Erhöhung der Temperatur der electrische Unterschied Zink-Gold gleich gross bleibt.

Ich werde im Folgenden diese Schwierigkeiten zu heben suchen.

2. Was den ersten Punkt betrifft, so bemerkt Wiedemann<sup>2)</sup>:

„Bei den verhältnissmässig sehr geringen Temperaturdifferenzen (0,22 C.), welche bei den Thomson'schen Versuchen unter Anwendung sehr starker Ströme (es kam vor, dass die Löthung schmolz) beobachtet wurden, ist es stets noch fraglich, ob nicht secundäre Ursachen die Verschiedenheiten bedingt haben.“

Ich habe die Versuche Thomson's<sup>3)</sup> in folgender Weise modificirt (Taf. IIIB. Fig. 4).

Aus später zu erörternden Gründen wählte ich einen Neusilberdraht von ungefähr 2 mm Dicke und  $1\frac{3}{4}$  m Länge. Dieser Draht *ADEF* wurde in einer Länge von  $\frac{3}{4}$  m horizontal befestigt und bog sich bei *D* und *E* um, sodass die Enden *A* und *F* in zwei nebeneinander stehende Gläser mit kaltem Wasser tauchten. In diesen Gläsern waren mit dem Neusilberdraht die kupfernen Leitungsdrähte verbunden, welche nach dem Commutator *C*, der Tangentenbussole *T* und der Batterie *B* führten. Auf dem horizontalen Theile *ED* befanden sich 4 Schirmchen *a*, *b*, *c*, *d*; zwischen *b* und *c* fiel auf den Draht aus dem Hahn *k* ein fortwährender Wasserstrom, jenseits *a* und *d* wurde der Draht erwärmt durch die beiden Gasflammen *e* und *f*, deren Stärke regulirt werden konnte. Zwischen *c* und *d* und zwischen *a* und *b* waren mit Seide fest auf den Draht gebunden die Löthstellen *g* und *h* eines Thermoelementes Kupfer-Eisen, dessen Pole mit dem Spiegelgalvanometer *G* verbunden waren.

1) Péclet, Ann. de chim. et de phys. 3. T. 20. p. 235.

2) Wiedemann, Galvanismus, 1. p. 644.

3) Wiedemann, Galvanismus, 1. p. 642.

Durch vorsichtiges Reguliren der Stärke und des Standes der Gasbrenner konnte man es nun in einem ruhigen Raume dahin bringen, dass das Bild auf der Galvanometerscala sich kaum merklich bewegte, wenn das Wasser ausströmte, und die Flammen *e* und *f* brannten. Alsdann wurde der Strom von 6 Bunsen'schen Zellen abwechselnd in entgegengesetzter Richtung durch den Draht geführt. Der Einfluss des Stromes war sehr deutlich, wie die folgende Tabelle ausweist.

Zeit	Tangentenbussole	Galvanometer
0 Min.	0°	40 mm
0 "	Strom positiv + 35	10 mm
5 "	" " + 35	
5 "	" negativ - 36	72 mm
10 "	" " - 36	
10 "	" positiv + 35	9 mm
15 "	" " + 35	
15 "	" negativ - 36	69 mm
20 "	" " - 36	
20 "	" " 0	45 mm
25 "	" " 0	

Also in der einen Richtung des Stromes in 5 Min. eine Ablenkung von 40 auf 10 mm und in der andern Richtung von 40 auf 70 mm. Nun wurden die Gasflammen ausgedreht, der Wasserstrom abgeschlossen und nach Verlauf von 10 Min. der Strom der Batterie *B* wieder in abwechselnder Richtung durch den Draht geleitet. Man beobachtete eine sehr langsame Bewegung nach den niedrigen Ziffern von 2 mm pro 5 Min., die aber bei Umkehrung des Stromes in derselben Richtung fortging. Der Strom allein brachte also die oben genannte Wirkung nicht zu Wege; nur war die eine Löthstelle etwas dichter auf den Draht gedrückt als der andere.

Es unterliegt also keinem Zweifel, dass die von Thomson entdeckte Erscheinung in Neusilber wirklich stattfindet. Bei Untersuchung der Richtung der Ströme ergab sich, dass eine Abkühlung oder wenigstens eine geringere Er-

wärmung eintrat, wenn der galvanische Strom von warmen nach kalten Theilen floss.

Denselben Versuch habe ich, ebenfalls aus später anzuführenden Gründen, mit Wismuth und Antimon zu bewerkstelligen gesucht, jedoch die grosse Sprödigkeit dieser schwer zu handhabenden Metalle und der niedrige Schmelzpunkt des erstern stellten mir Schwierigkeiten in den Weg, die bisher nicht überwunden werden konnten.

Dagegen lieferte der Versuch mit einem Eisendraht wieder sehr befriedigende Resultate. Obgleich schwächer als bei Neusilber, äusserte sich der Einfluss des Stromes deutlich im Sinne von Thomson's Versuchen durch Abkühlung (resp. geringere Erwärmung) beim Uebergange des Stromes von warm nach kalt.<sup>1)</sup>

3. Wenn wirklich bei Temperaturunterschieden durch galvanische Ströme Abkühlung und Erwärmung in demselben Metalle auftreten können, so muss auch ungleiche Erwärmung in demselben Metalle Thermoströme hervorrufen.

Anstatt mit Thomson ein Mitreissen von Wärme durch Electricität anzunehmen, stelle ich mir die Sache wie folgt vor: Wenn man ein Metall in einem Punkte erwärmt, so entstehen beiderseits zeitweise Structurverschiedenheiten, welche verursachen, dass eine Schicht sich heterogen gegen eine andere verhält. Diese vorübergehenden Structurverschiedenheiten entstehen aber nach beiden Seiten in derselben Aufeinanderfolge und erzeugen Thermoströme, die sich gegenseitig aufheben. Alleinige Erwärmung eines homogenen Drahtes kann also keinen Strom liefern. Nimmt man aber auf einer z. B. der linken Seite durch einen kalten Wasserstrom die Wärme so viel wie möglich hinweg, so entsteht der vorübergehende Structurunterschied grösstentheils auf der rechten Seite, und es tritt ein Thermoström auf, dessen Richtung und Grösse durch die Art und Grösse des Structurunter-

---

1) Siehe auch Leroux, Compt. rend. 63. p. 324.

schiedes bestimmt wird. Diess ist nämlich das Ergebniss meiner Versuche. (Taf. IIIB Fig. 5.)

Metalldrähte von 2—3 mm Durchmesser und mindestens 1,5 m Länge wurden wie in *ABCD* umgebogen, sodass ein Theil *BC* horizontal lief, und die Enden *A* und *D* in die Gläser *E* mit kaltem Wasser eintauchten. In diesen Gläsern waren die Verbindungsdrähte angebracht, die nach dem Spiegelgalvanometer *G* leiteten. Thermoströme wegen der Contacte in *A* und *D* waren auf diese Weise unmöglich.

Auf dem horizontalen Theile *BC* befanden sich zwei Schirme *H* und *S*, und zwischen diese beiden fiel ein kräftiger Wasserstrom aus dem Hahne *F* der Wasserleitung auf den Draht.

Wenn man jetzt an der Aussenseite eines dieser Schirme (und diesem so nahe wie möglich) mit einer Spirituslampe den Draht erwärmte, so entstand ein Thermoström, der die entgegengesetzte Richtung annahm, wenn man die Wärme von der linken Seite von *S* nach der rechten Seite von *H* verlegte. So fand ich, dass:

Eisen	einen Strom liefert von warm nach kalt,
Messing	„ „ „ „ kalt nach warm,
Zink	„ „ „ „ „ „ „ „
Neusilber	„ „ „ „ warm nach kalt.

Bei Kupfer ist der Strom unmerklich.

Was die relative Stärke der Ströme betrifft, so wird diese durch die bei gleicher Erwärmung erhaltenen Galvanometerablenkungen angegeben, nämlich:

	Ablenkung		Ablenkung
Neusilber. . . . .	20 mm	Messing. . . . .	0,5 mm
Eisen . . . . .	4 „	Kupfer . . . . .	0 „
Zink . . . . .	3 „		

Bei allen Versuchen war das Ergebniss deutlich und ein Versehen gänzlich unmöglich. Ich bin beschäftigt, diese Versuche auf andere Weise zu wiederholen, um die Resultate in bekannten Einheiten ausdrücken zu können.

Mit den beiden schwer zu behandelnden Metallen Wismuth und Antimon muss ein anderer Weg einge-

schlagen werden. Nach vieler Mühe gelang es meinem Assistenten, aus beiden Metallen gerade Stäbe von 1,5 m Länge zu giessen. Diese wurden auf einem Brette befestigt, in dessen Mitte sich eine Oeffnung von 2 dm. Länge und einigen cm Breite befand. Ueber der Oeffnung wurden wieder der Wasserhahn *F* und die Schirme *H* und *S* aufgestellt, während links oder rechts von diesen Schirmen von unten erwärmt werden konnte. Um Thermoströme durch Erwärmung der Verbindungspunkte des Stabes mit den Leitungsdrähten des Galvanometers zu vermeiden, wurden die Enden in nasse Tücher gewickelt, worauf fortwährend Wasser tröpfelte. Diese Maassregel in Verbindung mit der grossen Länge der Stäbe erwies sich vollkommen genügend, um Vertrauen verdienende Resultate zu erhalten.

In dieser Weise behandelt, ist Wismuth ausserordentlich empfindlich. Wenn das Wasser ausfloss, war die geringste Berührung mit der Hand genügend, eine Ablenkung von über 100 mm zu bewirken. Mit einem Zündhölzchen schlug der Spiegel stark über die Scala aus.

Wiederholt überzeugte ich mich an verschiedenen Stellen des Stabes, dass die so erhaltenen Thermoströme immer die Richtung von kalt zu warm haben. Dies stimmt überein mit Versuchen Matteuci's<sup>1)</sup>, der jedoch mit permanenten Structurdifferenzen zu thun hatte oder zu thun zu haben meinte, denn gewiss müssen viel der auffallenden Erscheinungen, die in dieser Hinsicht beim Wismuth gefunden worden sind, einfach der ungleichen Erwärmung zugeschrieben werden. Indessen will ich nicht verkennen, dass beim Gebrauch metallener Gussformen und schneller, theilweiser Abkühlung in Wismuth auch wohl permanente Structurverschiedenheiten vorkommen.

Was das Antimon betrifft, so ist es, obgleich viel empfindlicher als Neusilber, doch viel weniger empfindlich als Wismuth.

1) Matteuci, Bibl. de Genève, 1831 und 1838.



In meinem Stabe von 1,5 m Länge kamen hier und da permanente Structurverschiedenheiten vor, wie sich aus dem vorliegenden Versuch ergibt:

Ablenkung beim Erwärmen links vom Schirm  $S = 40$  mm links,

„ „ „ rechts „ „  $H = 6$  mm links.

Hier ist die Ablenkung in beiden Fällen nach derselben Seite, also die permanente Structurverschiedenheit wirkt in einem Falle mit, im andern entgegen der vorübergehenden. Wurden auf einem andern Punkte die Schirme angebracht, so erhielt ich sehr regelmässige Resultate, nämlich Thermostrome von warm nach kalt, also entgegengesetzt von denen des Wismuths.

Vergleicht man die Ergebnisse dieses Paragraphen mit denen des vorigen, so sieht man, dass beide einander bestätigen. So erzeugt im Neusilber ein galvanischer Strom beim Uebergange von warm zu kalt Abkühlung, während bei Erwärmung ein Thermostrom auftritt von warm zu kalt, ganz in Uebereinstimmung mit der Regel Peltier's.

Die Versuche Thomson's gaben also, ungeachtet der angewandten starken Ströme, vollkommen richtige Resultate, und hiermit ist die erstgenannte Schwierigkeit gehoben.

4. Die zweite Schwierigkeit betrifft nicht allein Wismuth und Antimon, sondern erstreckt sich, wie man leicht einsieht, auf alle Metalle, die in der eigentlichen Spannungsreihe einen andern Platz einnehmen, als in der thermo-electrischen Reihe, und wie sehr beide Reihen von einander abweichen, folgt aus der nachstehenden vergleichenden Tabelle:

Spannungsreihe <sup>1)</sup>	Thermoreihe <sup>2)</sup>	Spannungsreihe <sup>1)</sup>	Thermoreihe <sup>2)</sup>
+	+	+	+
Zink	Antimon	Kupfer	Kupfer
Blei	Eisen	Silber	Blei
Zinn	Zink	Platin	Zinn
Wismuth	Silber	Gold	Wismuth
Antimon	Gold	—	—
Eisen	Platin		

1) Nach Péclet, Kohlrausch und Avenarius.

2) Nach Edlund, Matthiessen und Tait.

Edlund<sup>1)</sup> schreibt den Unterschied zwischen beiden Reihen den Gasen zu, die sich auf den Metallplatten condensiren.

Clausius führt diese Erklärung ebenfalls an, hält es aber auch für möglich, dass beide electriche Erscheinungen unabhängig voneinander und gleichzeitig auftreten können.

Wo ein derartiger Unterschied besteht, glaubt man schon leicht an Irrthümer und Fehler. Durch Untersuchung ergibt sich nun, dass die thermo-electrische Reihe so genau von Matthiessen, Edlund und Tait bestimmt ist, dass darin unmöglich erhebliche Fehler vorkommen können. Anders verhält es sich mit der Spannungsreihe.

Wiedemann<sup>2)</sup> führt darüber die Versuche von Volta, Seebeck, Péclet, Mund und Pfaff an. Hiervon sind die von Volta, Munk und Pfaff auf die gewöhnliche Weise durch Ableitung mit den Fingern ausgeführt. Diese verdienen daher kein Vertrauen, da Péclet<sup>3)</sup> behauptet, dass diese Ableitung andere Resultate ergibt, wie beim alleinigen Gebrauch von Metallcontacten.

Seebeck gibt durchaus nicht an, wie er zu seiner Reihe gelangt, und Péclet sagt von der seinigen, dass er für die Richtigkeit nicht entstehen könne und seine Versuche zu wiederholen gedenkt<sup>4)</sup>.

Die einzigen zuverlässigen Resultate geben also die Versuche von Kohlrausch<sup>5)</sup> und Avenarius<sup>6)</sup>, aber diese umfassen nur die sechs Metalle: Zink, Eisen, Kupfer, Silber, Platin und Gold, geben also keinen Aufschluss über Wismuth und Antimon.

Ich habe gesucht, hierüber Gewissheit zu erlangen.

Unter einer Glasglocke *A* (Taf. IIIB Fig. 6), die oben

1) Edlund, Pogg. Ann. **143**. p. 404 1871.

2) Wiedemann, Galvanismus, I. p. 26.

3) Péclet, Ann. de chim. et phys. (3) **20**. p. 238. 1841.

4) Péclet, Ann. chim. et phys. (3) **20**. p. 243. 1841.

5) Kohlrausch, Pogg. Ann. **79**. p. 177. 1850.

6) Avenarius, Pogg. Ann. **122**. p. 193. 1864.

durch einen Kork geschlossen war, stand auf einer Glasplatte *B* eine oben gefirniste Messingplatte *D* auf einem Glasfuss *C*.

*D* war durch einen isolirten Draht *s* mit zwei der Quadranten eines Thomson'schen Electrometers verbunden, die beiden anderen Quadranten standen durch einen Messingdraht mit dem Boden in Verbindung. Links war an die Messingplatte *D* ein dicker Messingdraht *rq* geschraubt und mit einem Ohr versehen, worin lose der Messingstift *p* mit der Glasstange *G* gedreht werden konnte. Auf die Platte *D* legte man eine ähnliche Platte von verschiedenem Metall *E*, die durch den Glasstiel *F* gehoben werden konnte und mit *D* einen Condensator bildete. Die Luft in der Glocke wurde durch Schwefelsäure trocken gehalten. Der Condensator ladete sich durch Berührung des Metalls *E* mit dem Messingstift *p*. Darauf wurden *G* und *F* aufgehoben und der Ausschlag des Spiegelectrometers beobachtet. Zum Schluss brachte man den Kupferpol einer Daniell'schen Zelle mit dem Erdboden, den Zinkpol mit dem Draht *s* des Electrometers in Contact und beobachtete ebenfalls den Ausschlag.

Versuch mit Wismuth:

Ausschlag: 7, 6, 5,75, 4,5, 7, 6,5, 5,5, Mittel 6 cm.

Versuch mit 1 Daniell:

Ausschlag: 39,5, 38, 36,5, 37,5, Mittel 37,9 cm.

mithin electrischer Unterschied:

Wismuth-Messing = 16 Proc. Daniell.

Auf diese Weise fand ich folgende Reihe:

Zink . . . . .	80 Proc. Daniell	Messing . . . .	0 Proc. Daniell
Wismuth . . .	16 „ „	Kupfer . . . .	1 „ „
Antimon . . .	12 $\frac{1}{2}$ „ „	Platin II. . .	4 „ „
Silber . . . .	4 „ „	Gold . . . . .	8 „ „
Platin I. . . .	2 „ „		

Platin I. war nahezu chemisch rein, Platin II. war Platin des Handels.

Eine derartige Verschiedenheit der Platinsorten hat auch Thomson<sup>1)</sup> in thermo-electrischer Hinsicht gefunden.

1) Thomson, Pogg. Ann. 99. p. 334. 1856.

Ohne nun behaupten zu wollen, dass diese Versuche mit den classischen Untersuchungen Kohlrausch's wetteifern können, beweisen sie, wie mir scheint, unwiderleglich, dass die Spannungsreihe von Volta, Seebeck u. a. richtig aufgestellt ist, dass die Ableitung mit den Fingern nicht den grossen Effect hat, den Péclet derselben zuschreibt, und dass Wismuth und Antimon in thermoelectrischer Hinsicht sich ganz anders verhalten als bei den gewöhnlichen Volta'schen Erscheinungen.

Doch brauchen wir nicht zu den Annahmen Edlund's und Clausius' unsere Zuflucht zu nehmen. Im Gegentheil findet der Unterschied zwischen beiden Reihen in meinen Versuchen unter § 3 eine sehr natürliche Erklärung.

Denken wir uns eine Kette Wismuth-Kupfer. In jeder der beiden Löthstellen wird Electricität entwickelt, sodass beide Ströme, die, der Spannungsreihe zufolge, vom Kupfer durch die Löthstelle zum Wismuth gerichtet sind, einander gerade aufheben. Nun wird die eine Löthstelle erwärmt, und dadurch wird nicht allein die electrische Differenz zwischen Kupfer und Wismuth grösser, sondern es treten auch in beiden Metallen Structurverschiedenheiten auf. Dies hat nach § 3 bei Kupfer keinen merklichen Effect, bei Wismuth aber entsteht dadurch ein sehr starker Strom von kalt nach warm. Ist es nun befremdlich, dass dieser starke Strom den andern zwischen Kupfer und Wismuth aufhebt, und dass der Thermostrom vom Wismuth durch die Löthstelle zum Kupfer geht? (Siehe Taf. IIIB Fig. 7 mit den Potentialprofilen vor und nach der Erwärmung).

Beachten wir die Ergebnisse des § 3, so ist leicht einzusehen, dass Zink in der Spannungsreihe durch Erwärmung sinken, Eisen darin steigen muss, und es erscheint sehr natürlich, warum Wismuth und Antimon, die ursprünglich einander so nahe stehen, bei Erwärmung sich so weit voneinander entfernen.

Die Verschiedenheit zwischen beiden Reihen entsteht also durch dieselbe Ursache, welche das Auftreten eines neutralen Punktes zur Folge hat, d. h. durch die vorübergehenden Structur- und Potentialdifferenzen, die in demselben Metalle durch Verschiedenheit der Temperatur entstehen.

Man könnte noch bezweifeln, ob die Stärke der von mir gefundenen Thermoströme wohl genügend wäre, den genannten Effect zu Wege zu bringen, und dieser Zweifel würde grösser werden, wenn man die Kraft der nach § 3 in Wismuth erweckten Thermoströme mit der Kraft derjenigen vergleicht, welche zwischen Wismuth und Kupfer auftreten. Man findet dann, dass die letzteren stärker sind.

Die folgenden Versuche werden aber diesen Zweifel beseitigen.

1. Versuch. Ein sehr langer Eisendraht von 2 mm Durchmesser wurde mit beiden Enden der kupfernen Leitungsdrähte des Spiegelgalvanometers verbunden. Dicht neben dem rechten Contactpunkte von Eisen und Kupfer fiel auf den Eisendraht ein kräftiger Wasserstrom. Nun erwärmte man das Eisen links vom Wasserstrom, und alsbald zeigte die Ablenkung des Galvanometers, dass durch den mit Wasser abgekühlten Theil des Eisens noch genug Wärme hindurchdrang, um einen Thermoström zu erzeugen. Etwa  $\frac{1}{5}$  der dem Eisendrahte gegebenen Wärme wurde nicht von dem Wasserströme weggeführt. Doch war der Querschnitt des Wismuthstabes von § 3 noch beinahe 30 mal grösser als der des Eisens in diesen Versuchen. Also wurde durch den in § 3 angewandten Wasserstrom nur ein kleiner Theil der Wärme fortgenommen; der beobachtete Thermoström war nur ein kleiner Theil von demjenigen, welcher aufgetreten sein würde, wenn das Wasser die Temperatur constant gehalten hatte.

2. Versuch. Der lange Wismuthstab von § 3 wurde mit dem Spiegelgalvanometer und einem Thermoelemente Kupfer-Eisen in eine Kette gesetzt. Die am Galvanometer beobachtete Ablenkung zeigte nun, dass bei gleicher

Erwärmung der nach § 3 vorübergehend in Wismuth erweckte Thermostrom 1,5 mal so stark war, als der Strom des Kupfer-Eisen-Elementes.

Beide Versuche zusammen lassen keinen Zweifel über den grossen Einfluss, den die durch Temperaturunterschiede erzeugten Structurdifferenzen ausüben können.

5. Es besteht nur noch eine Schwierigkeit, nämlich der Versuch Péclet's mit einer Zinkröhre, welche erst mit kaltem, später mit warmem Wasser gefüllt, in beiden Fällen gerade dieselbe electriche Ladung dem Condensator mittheilte. Nach Clausius muss aber die electriche Differenz zwischen zwei Metallen proportional der absoluten Temperatur zunehmen.

Ich habe deshalb den Versuch von § 4 mit Wismuth bei zwei verschiedenen Temperaturen des Zimmers wiederholt. Das Resultat ist folgendes:

Ausschlag des Electrometers:

bei 18° C.	7,	6,5,	4,5,	5,	6,5,	Mittel 5,9
„ 30° C.	9,5,	10,	10,5,	8,5,	9,0,	Mittel 9,5
„ 18° C.	7,5,	6,	5,5,	6,0,	7,	Mittel 6,4.

Auch mit Zink erhielt ich ähnliche Resultate, sodass ohne Zweifel die electriche Differenzen mit der Temperatur zunehmen.

6. Man kann nun wohl schliessen, dass die Potentialdifferenzen, die bei Erwärmung auftreten, nur Modificationen von denen sind, welche die von Volta entdeckten Erscheinungen zu Wege bringen.

Da Clausius gezeigt hat, dass eine richtige Erklärung der thermo-electrischen Erscheinungen nur gegeben werden kann, wenn man annimmt, dass beim Contact zweier Metallen durch die eigene Wärme der Löthstellen electriche Differenzen auftreten, so nehme ich für die Volta'schen electriche Differenzen denselben Ursprung an.

Wenn aber die Wärme im Contactpunkt zweier Metalle die constante electriche Differenz, welche sie zeigen, verursacht, warum hat denn dieselbe Wärme nicht auch

im Contactpunkt eines Metalles mit einer Flüssigkeit oder in dem von zwei Flüssigkeiten die electriche Differenz zur Folge, welche dabei vorkommt?

Warum sollten nicht alle electriche Differenzen, die wir kennen, und aus welchen wir die ganze Lehre vom Galvanismus aufbauen, denselben thermischen Ursprung haben?

Für die gewöhnlichen Thermoströme hat Thomson<sup>1)</sup> folgende Grundgleichungen aufgestellt:

$$(1) \quad F = J \left\{ \Pi_1 + \Pi_2 + \dots - \int_{T_1}^{T_n} \sigma_1 dt - \int_{T_2}^{T_1} \sigma_2 dt - \dots \right\}$$

und

$$(2) \quad \frac{\Pi_1}{T_1} + \frac{\Pi_2}{T_2} + \dots - \int_{T_1}^{T_0} \frac{\sigma_1}{t} dt - \int_{T_2}^{T_1} \frac{\sigma_2}{t} dt - \dots = 0$$

wo:

$F$  die electromotorische Kraft des Stromes,

$J$  das mechanische Aequivalent der Wärmeeinheit,

$\Pi_1, \Pi_2 \dots$  den Peltier'schen Effect in den Löthstellen pro Sec. und pro Einheit der Stromstärke,

$\sigma_1, \sigma_2 \dots$  denselben Effect in einem und demselben Metalle für eine Schicht, deren Endflächen die absoluten Temperaturen  $T$  und  $T + dt$  haben.

Die erstere Formel ist eine Folge des ersten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie, die zweite ein Ausdruck für den zweiten Hauptsatz.

Nach (2) ist, wenn alle Theile einer Kette dieselbe Temperatur besitzen:

$$(3) \quad \Pi_1 + \Pi_2 + \dots = 0,$$

welche Gleichung implicite den Beweis der Sätze von Volta und Becquerel enthält, dass der electriche Unterschied zweier Metalle gleich ist der Summe der electriche Differenzen der zwischen gelegenen Metalle.

Die Gleichung (3) in (1) eingeführt, ergibt, dass in einer geschlossenen Kette von Metallen bei gleicher Temperatur kein electriche Strom auftreten kann.

1) Thomson, Phil. Mag. 11. p. 283.

Diese letztere Thatsache ist also eine Folge des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie.

Dieser zweite Satz gilt aber nur, wie Thomson sagt: „If every part of the action and all its effects be perfectly reversible.“ So sagt auch Clausius: „Demnach gilt für alle umkehrbare Kreisprocesse als analytischer Ausdruck des zweiten Hauptsatzes die Gleichung:

$$\int \frac{dq}{T} = 0.$$

Nun hat der galvanische Strom wenigstens zwei Wirkungen, die das Auftreten eines umkehrbaren Kreisprocesses unmöglich machen, nämlich galvanische Erwärmung wegen des Widerstandes und chemische Zersetzung, wovon sicher die letztere, da sie die Art der Stoffe, welche die Kette bildet, ändert, in erster Stelle zu nennen ist.

Hieraus folgt, dass in einer Kette von Metallen und Flüssigkeiten, welche letztere nicht ohne Zersetzung leiten, bei constanter Temperatur allerdings ein Strom auftreten kann, weil Gleichung (3) dann nicht gilt.

7. Wenn alle Potentialdifferenzen beim Contact verschiedener Stoffe denselben thermischen Ursprung haben, müssen auch Metalle und Flüssigkeiten Thermoströme liefern können.

Wirklich sind solche Ströme von vielen beobachtet, aber man trug stets Bedenken, sie als wirkliche Thermoströme anzuerkennen.

Faraday<sup>1)</sup> schrieb sie einer Veränderung der chemischen Wirkung zu, weil er sie bei nicht chemisch aufeinander wirkenden Stoffen nicht bemerkte.

Obgleich man aber den Einfluss einer Aenderung in der chemischen Verwandtschaft und in der Concentration bei diesen Erscheinungen nicht verkennen kann, werden seit den vielen Versuchen Gore's<sup>2)</sup> die Bedenken wohl grösstentheils geschwunden sein. Die Ströme zwischen

1) Faraday, Exp. Researches 1956.

2) Gore, Proc. Roy. Soc. 1871 und 1878.



Zinksulfat und Zinkelectroden z. B. widerlegen die Ansicht Faraday's.

Ich nahm einen länglichen, inwendig lackirten Holztrog, theilte ihn durch 2 Kupferplatten in 3 ungleiche Abtheilungen und füllte die mittlere und grösste mit Kupfersulfat. Die Kupferplatten waren durch Kupferdrähte mit den Windungen des Spiegelgalvanometers verbunden und zeigten keinen Strom durch Ungleichheit.

Wenn man nun in eine der beiden äusseren Abtheilungen Eis und in die andere warmes Wasser brachte, so entstand ein Strom, der in der Flüssigkeit von kalt nach warm gerichtet war. Vermehrung des Temperaturunterschiedes verursachte eine stärkere Ablenkung. Vertauschte man Wasser und Eis miteinander, so kehrte sich die Richtung des Stromes um. Mit dem Quadrantenelectrometer mass ich bei  $10^{\circ}$  C. Temperaturunterschied eine electromotorische Kraft von  $\frac{1}{30}$  Daniell. Die Richtung des Stromes ist diejenige, welche Wild angibt<sup>1)</sup>, woraus hervorgeht, dass wir es hier nicht mit einem Concentrationsstrom zu thun haben, denn dieser würde die entgegengesetzte Richtung zeigen. Es ist ein wirklicher Thermostrom, denn auch die Peltier'sche Wirkung tritt dabei auf. Daher kommt es, dass die positive Electrode in einer Zersetzungszelle wärmer wird als die negative.

Zwei wie oben eingerichtete Holzgefässe A und B (Taf. IIIB Fig. 8) enthielten in der mittlern Abtheilung das eine A Zinksulfat, das andere B Kupfersulfat. In A waren Zinkplatten, in B Kupferplatten; an den Zinkplatten waren Zinkdrähte befestigt, die in den mit kaltem Wasser gefüllten Gläsern e und f mit den kupfernen Leitungsdrähten verbunden waren.

Mittelst eines Commutators C waren beide Gefässe mit dem Galvanometer in einen Kreis eingefügt, sodass man nach Belieben die beiden Ströme sich gegenseitig verstärken oder schwächen lassen konnte. Nennen wir die electromotorische Kraft der Thermostrome in A und B  $E_1$  und  $E_2$ ,

1) Wild, Pogg. Ann. 103. p. 375. 1858.

und die Ablenkungen am Galvanometer in beiden Stellungen des Commutators  $i_1$  und  $i_2$ , so ist:

$$\frac{E_1}{E_2} = \frac{i_1 + i_2}{i_1 - i_2}.$$

Nachdem nun die durch Ungleichheit der Platten entstehenden Ströme verschwunden waren, füllte man von jedem Troge die eine Abtheilung mit Eis und die andere mit warmem Wasser, und wenn dann die Thermometer in  $A$  und  $B$  dieselbe Temperatur zeigten, mass man schnell die Ablenkungen  $i_1$  und  $i_2$ . So fand ich bei einem Temperaturunterschiede von  $28^\circ \text{C.}$ :

1. Versuch	2. Versuch	3. Versuch	4. Versuch
$i_1 = 7,15$	6,9	7,0	7,2
$i_2 = 0,8$	0,9	0,8	0,75

also im Mittel:

$$\frac{E_1}{E_2} = 1,26.$$

Der Thermostrom  $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4$  ist bei gleichem Temperaturunterschiede 1,26 mal grösser als der von  $\text{Cu}|\text{CuSO}_4$ .

Wild<sup>1)</sup> fand bei  $10^\circ \text{C.}$  für

$\text{Zn}|\text{ZnSO}_4 \frac{1}{20} \text{D.}$

und ich

$\text{Cu}|\text{CuSO}_4 \frac{1}{30} \text{D.},$

wodurch obiges Resultat bestätigt wird.

Jetzt wurden beide Gefässe mit einer Batterie von 5 Bunsen'schen Elementen und mit einem Commutator in einen Kreis gestellt. Die Abtheilungen ausserhalb der Platte waren leer, die mittlere enthielt Flüssigkeiten von der Temperatur des Zimmers und, fest an die Platten gedrückt, befanden sich 4 Thermometer, die  $\frac{1}{10}$  Grad noch deutlich anzeigten. Nennen wir die Thermometer in Zinksulfat  $A$  und  $B$  und die in Kupfersulfat  $C$  und  $D$ , so fand ich beim Durchgange des Stromes in der von den Zeichen + und – angedeuteten Richtung:

1) Wild, Pogg. Ann. **103.** p. 411. 1858.

		Zinksulfat		Kupfersulfat	
		A	B	C	D
		+	—	+	—
Temp. nach	0 Min.	13,4	13,4	13,5	13,5
	10 Min.	14,6	13,7	14,7	13,9
	Erwärm.	1,2	0,3	1,2	0,4
Unterschied		0,9		0,8	
		A	B	C	D
		—	+	—	+
Temp. nach	0 Min.	13,3	13,3	13,4	13,4
	10 Min.	14,2	15,2	14,2	15,0
	Erwärm.	0,9	1,9	0,8	1,6
Unterschied		1,0		0,8	

Die Mehrerwärmung der positiven Electrode ist also bei  $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4$  grösser als bei  $\text{Cu}|\text{CuSO}_4$ , und nahezu ebensoviel mal, als die  $E$ -Kraft des Thermostromes stärker ist.

Wir haben es hier also mit einem Peltier'schen Effect zu thun, wie auch aus den Versuchen Bouty's<sup>1)</sup> hervorgeht, bei welchen mit schwachen Strömen selbst eine Abkühlung der negativen Electrode beobachtet wurde.

Indessen erhebt sich hier eine der von § 1 sub *b* ähnliche Schwierigkeit. Kupfer z. B. ist negativ in Kupfervitriol, das Kupfersulfat liegt also auf einem höhern electrischen Niveau, und ein Strom würde, um auf dieses höhere Niveau zu kommen, Abkühlung zu Wege bringen müssen. Er gibt aber Erwärmung.

Der Peltier'sche Effect und die Richtung des Thermostroms ist also derjenigen entgegengesetzt, welche man nach der bekannten Potentialdifferenz  $\text{Cu}|\text{CuSO}_4$  erwarten sollte.

Um diese Schwierigkeit zu beseitigen, verweise ich auf die folgende, von Gore<sup>2)</sup> entdeckte und von mir bestätigte Thatfache:

1) Bouty, Journal de Phys. Oct. 1879.

2) Gore, Proc. Roy. Soc. 27. p. 513.

Die Thermoströme zwischen Metallen und Flüssigkeiten hängen, was die Richtung betrifft, nur von der Flüssigkeit und nicht von der Natur des Metalles ab.

Wenn man nun bedenkt, dass nach allen Versuchen ein fester Körper in einer Flüssigkeit mit einer Schicht der Flüssigkeit bedeckt wird, deren Bildung nach Pouillet selbst Wärmeentwicklung zur Folge haben kann, und welche Schicht selbst beim Strömen der Flüssigkeit unbeweglich auf ihrem Platze bleibt, so kommt man durch obengenannte Thatsache zu dem Schluss, dass man es hier nicht mit Thermoströmen zwischen Metallen und Flüssigkeiten, sondern mit solchen zwischen der anhaftenden und der freien Flüssigkeit zu thun hat. Dass diese zwei als heterogen betrachtet werden müssen und electriche Differenzen liefern können, ist oftmals behauptet und kürzlich noch von Elster<sup>1)</sup> als ein nothwendiges Ergebniss seiner Untersuchungen angeführt.

Zieht man in Betracht, dass die Stromesrichtung in dem erwärmten Punkte meistens die von der Flüssigkeit nach dem Metall ist, so wird man es erklärlich finden, wenn ich annehme, dass die freie Flüssigkeit negativ in Bezug auf die Anhaftende ist. Unter dieser Annahme schwinden alle Schwierigkeiten: der Thermoström geht in der Flüssigkeit von kalt nach warm, und die Erwärmung nach Peltier geschieht an der positiven Electrode (s. Potentialprofil Taf. III B Fig. 9).

Quincke<sup>2)</sup> machte zwei Metallplatten durch Glühen u. s. w. vollkommen gleich, verband beide durch einen Draht, stellte die eine in eine Flüssigkeit und tauchte nach einiger Zeit auch die trockene ein. In diesem Augenblicke entstand ein kurzwährender Strom von der trocknen zur nassen Platte. Die nasse Platte und der damit verbundene Leitungsdraht, also auch die andere Platte, waren

---

1) Elster, Wied. Ann. **6**. p. 553. 1878.

2) Quincke, Pogg. Ann. **107**. p. 12. 1859.

von der Flüssigkeit positiv electricisirt. Als man nun die trockne auch in die Flüssigkeit tauchte, verlief einige Zeit, ehe darauf eine Schicht gebildet war, und so lange passirte ein Strom in angegebener Richtung. Dieser Versuch kann also einigermassen zur Bestätigung meiner Annahme dienen.

Die electricische Differenz zwischen der freien und der anhaftenden Flüssigkeit direct zu messen, wird äusserst schwierig sein, denn in der Regel wird sie der Wahrnehmung entgehen, weil alle Körper sich mit einer ähnlichen Schicht bedecken. Nehmen wir z. B. Kupfer-Schwefelsäure-Zink, so erhalten wir das Potentialprofil Taf. III B Fig. 10 und was wir messen ist die electricische Differenz *ab*, gerade so, als wenn das Profil Taf. III B Fig. 11 wäre.

Lediglich bei ungleicher Erwärmung der Electroden können die von mir aufgestellten electricischen Differenzen bemerkbar werden.

Weil jetzt die Quelle der hier besprochenen Thermostrome in die Flüssigkeit selbst verlegt worden ist, so könnte man fragen, ob dann wirkliche Thermostrome zwischen Metallen und Flüssigkeiten gar nicht existiren? Indirecte Beweise für das Auftreten dieser letzten Ströme lassen sich wohl finden.

Wenn man z. B. Zink in Potaschelösung stellt und eine der Zinkplatten erwärmt, so entsteht erst ein schwacher Strom in der Flüssigkeit von kalt nach warm und gleich darauf ein stärkerer und schnell zunehmender Strom von warm nach kalt. Nun ist Zink negativ in Kali, und das Potentialprofil hat also die Form Taf. III B Fig. 9b. Wenn bei der ersten Erwärmung die electricische Differenz der gebundenen und der freien Flüssigkeit und darauf die der Metalle mit der Flüssigkeit zunimmt (s. Taf. III B Fig. 12), so wird das Auftreten der beiden Ströme vollständig erklärt. Der starke Strom von warm nach kalt wäre dann wirklich ein Thermostrom zwischen Metall und Flüssigkeit.

Dergleichen Umkehrungen der Stromesrichtung, die an den neutralen Punkt bei Metallen erinnern, hat Gore ebenfalls beobachtet, z. B. bei Chromalaun, Nickel-

sulfat, Nickelnitrat u. a., und da man in Flüssigkeiten nicht gut dergleichen vorübergehende Structurverschiedenheiten annehmen kann, wie bei Metallen, so weisen alle diese Stromumkehrungen auf ein Zusammentreffen von zwei oder mehreren Strömen hin. Ich sage: von zwei oder mehreren Strömen, weil auch Concentrationsänderung eine Aenderung der Potentialdifferenz zweier Stoffe zur Folge haben muss.

8. Auch zwischen zwei Flüssigkeiten entstehen nach Wild<sup>1)</sup> ziemlich starke Thermostrome; die Peltier'sche Wirkung konnte er aber dabei ebensowenig nachweisen, wie früher E. du Bois-Reymond<sup>2)</sup>, der doch eine starke Batterie und empfindliche Thermometer anwandte.

Wild fragt, ob dies negative Resultat nicht von der grossen Beweglichkeit der Flüssigkeit verursacht werde, und sicherlich spielt diese eine grosse Rolle. Als ich in das Kupfersulfat des mehrgenannten Holztroges drei Thermometer stellte, eins in die Mitte, die beiden anderen sehr nahe den Kupferplatten (obgleich nicht bis zur Berührung) und nur auf der linken Seite eine Kältemischung, auf der rechten warmes Wasser von 30° C. anbrachte, stieg die Temperatur in allen dreien von 17,2° auf 20,6° und war das Thermometer auf der kalten Seite nie mehr als 0,2° C. niedriger als das auf der warmen.

Zu der grossen Beweglichkeit der Flüssigkeiten gesellt sich noch der Nachtheil des langen Quecksilberreservoirs, welches sich ausser auf die Trennungsfläche der beiden Flüssigkeiten auf mehrere Lagen darüber und darunter erstreckt.

Das sind zwei Ursachen, welche meiner Meinung nach die negativen Resultate von Wild und du Bois-Reymond erklären könnten. Ich richtete deshalb den Versuch folgendermassen ein (Taf. IIIB Fig. 13):

Zwei Glasröhren *A* und *A'* waren in der Mitte in einer Länge von 10 cm auf einen Durchmesser von höch-

1) Wild, Pogg. Ann. **103**. p. 353. 1858.

2) E. du Bois-Reymond, Berl. Ber. 1856.

stens 1 mm verengt, mit dem obern offenen Ende in einem Glasgefässe *D* befestigt und unten mit Korken geschlossen, durch welche zwei starke Kupferdrähte *c* und *d* gesteckt waren. In den mit kaltem Wasser gefüllten Gläsern *e* und *f* waren mit den Kupferdrähten die Leitungsdrähte verbunden, die nach der Tangentenbussole *T*, dem Commutator *C* und der Batterie *B* führten. Mit feinen Glaspipetten wurden die Röhren *A* und *A'* zuerst mit Kupfersulfat (spec. Gew. 1,2) bis zur Höhe *ab* und darauf weiter mit Schwefelsäure (spec. Gew. 1,07) gefüllt), welche letztere theilweise auch das Glasgefäss *D* füllte. In *a* und in *b* war eine sehr scharfe Grenzfläche. Auf diese Punkte brachte man von aussen gegen das dünne Glas die Löthstellen eines Thermoelementes aus dünnem Kupfer- und Eisendraht, dessen Pole mit den Leitungsdrähten des sehr empfindlichen Spiegelgalvanometers verbunden wurden. Der Strom einer Batterie von 12 Bunsen'schen Elementen wurde nun nacheinander in verschiedener Richtung durch den Apparat geleitet und die Wirkung derselben auf das Thermoelement beobachtet. Der Widerstand der Kette *caDbd* war so gross, dass die Tangentenbussole *T* durch einen Multiplicator *M* ersetzt werden musste.

Zeit	0	5	5	10	10	15	15	20	20	30
Mult.	0	0	+80	+80	-79	-79	+80	+80	-79	-79
			Str. +		Str. -		Str. +		Str. -	
Galv.	2,65	2,65	2,65	2,9	2,9	2,6	2,6	2,7	2,7	2,3
Zeit	30	40	40	50	60	60	60	65		
Mult.	+81	+81	-80	-80	+79	+79	0	0		
	Str. +		Str. -		Str. +					
Galv.	2,3	2,8	2,8	2,3	2,3	2,8	2,8	2,7		

Der Nullpunkt des Spiegelgalvanometers war 2,65, und die Ablenkungen links und rechts vom Nullpunkt betrugen nacheinander:

bei positivem Strom +0,25; 0,05; 0,15; 0,15 cm  
 bei negativem Strom -0,05; 0,25; 0,25 cm.

Aus diesen Versuchen geht deutlich der Einfluss der Stromwirkung auf die Erwärmung der Contactpunkte her-

vor. Genaue Untersuchung ergab, dass beim Uebergange des Stromes von Schwefelsäure zum Kupfersulfat Abkühlung stattfand.

Nun entfernte man das Thermoelement und verband die dicken Kupferdrähte *c* und *d* selbst mit dem Spiegelgalvanometer. Der Apparat verhielt sich dann ganz wie ein ziemlich empfindliches Differentialthermometer. Die bloße Berührung mit den Fingern in den Punkten *a* und *b* genügte zu einer sehr deutlichen Ablenkung. Die Richtung des Thermostroms war, wie Wild sie angibt, im erwärmten Punkte vom Kupfersulfat nach Schwefelsäure.

Vergleicht man dieses Resultat mit den früheren, dann stimmen sie nicht mit der Regel Peltier's. Wir haben hier gerade das Umgekehrte, denn der Thermostrom lief im erwärmten Punkte von Kupfersulfat zur Schwefelsäure, während ein vom Kupfersulfat auf Schwefelsäure übergehender Strom Erwärmung anstatt Abkühlung zu Wege brachte.

Dies auffallende Resultat veranlasste mich, die Versuche mit anderen Röhren *A* und anderen Thermoelementen zu wiederholen, aber das Resultat war immer dasselbe: die umgekehrte Peltier'sche Erscheinung.

Es würde mir angenehm sein, wenn andere sich entschlossen, diesen *délicaten* Versuch, vielleicht mit besseren Hilfsmitteln, zu wiederholen. Möchten sich meine Resultate bestätigen, so würde daraus, wie man leicht bei Zeichnung der Potentialprofile einsieht, folgen, dass die Potentialdifferenz von Kupfersulfat und Schwefelsäure mit der Temperatur abnimmt. Hierbei muss ich bemerken, dass der Clausius'sche Schluss von der Proportionalität der Potentialdifferenzen mit der absoluten Temperatur auch gänzlich auf dem zweiten Hauptsatze der mechanischen Wärmetheorie basirt ist und also für zwei Flüssigkeiten und für Metalle und Flüssigkeiten nicht zu gelten braucht. Vielleicht dient diese Bemerkung noch zur weitern Erklärung der früher genannten Stromumkehrungen.

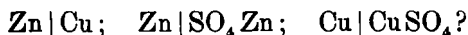


Jedenfalls brauchen wir bei den Versuchen dieser Paragraphen nicht länger zu verweilen, weil nach Kohlrausch<sup>1)</sup> die electricischen Differenzen zweier Flüssigkeiten nur eine sehr untergeordnete Rolle in den galvanischen Elementen spielen.<sup>2)</sup>

Am Ende dieses Paragraphen erwähne ich noch die Disjunctionsströme Edlund's<sup>3)</sup>, welche ich noch immer als Thermostrome betrachte, ebenso wie ich mit Wild<sup>4)</sup> den Temperaturunterschied der Kohlenspitzen einer electricischen Lampe einen Peltier'schen Effect nenne.

9. Von grossem Interesse ist die Frage: können wir wirklich die Wirkung einer Säule aus den electricischen Differenzen ihrer Theile erklären?

Ist die electromotorische Kraft eines Daniell'schen Elementes die Summe der electricischen Differenzen:



Diese Frage ist niemals direct gelöst. Allein in der Voraussetzung, dass die Antwort bestätigend sei, hat Kohlrausch den Antheil jeder einzelnen Differenz bestimmt. Er fand<sup>5)</sup>:

Zn Cu . . .	+4,17	80,1 Proc.
Zn ZnSO <sub>4</sub> . .	-3,106	59,7 „
Cu CuSO <sub>4</sub> . .	-2,071	39,8 „
also 1 Daniell	5,205	100 „

Ich wollte die Frage jedoch direct lösen. Schon früher, in § 4, hatte ich für Zn|Cu 80 Proc. Daniell gefunden, was gut mit obigen Ziffern stimmt und auch von Avenarius<sup>6)</sup> gefunden ist.

1) Kohlrausch, Pogg. Ann. **79**. p. 177. 1850.

2) Später bemerkte ich, dass Schultz-Sellack (Pogg. Ann. **141**. p. 467. 1870) die normale Peltier'sche Wirkung bei Chlorcalcium und Salmiak nachgewiesen hat.

3) Edlund, Pogg. Ann. **131**. p. 586. 1867.

4) Wild, Pogg. Ann. **106**. p. 621. 1859.

5) Kohlrausch, Pogg. Ann. **88**. p. 473. 1853.

6) Avenarius, Pogg. Ann. **122**. p. 193. 1864.

Die Differenz  $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4$  bestimmte ich in folgender Weise. (Taf. IIIB Fig. 14).

Auf der Glasplatte *A* standen auf Glasfüßen die beiden Metallscheiben *E* und *C*. *E* ist eine oben gefirnisste Messingplatte, *C* eine Zinkplatte. Auf *E* liegt die Zinkplatte *D*, die mit *E* einen Condensator bildet. *D* ist durch den Draht *ef* mit der Zinkplatte *C* verbunden. An *C* ist ein Zinkstreifen *T* geschraubt, der bei *g* ein Oehr hat, in welchem ein Zinkdraht an dem Glasstiel *H* gedreht werden kann. *E* ist durch die Messingdrähte *ab* und *cd* mit dem Quadrantenelectrometer und mit dem Boden verbunden. *B* ist ein dünnwandiges Glasgefäß, mit einem Glasstiel versehen und mit Zinksulfat gefüllt. Nachdem nun der Zinkdraht *g* einige Zeit in die Flüssigkeit eingetaucht gewesen war, wurden zuerst *H* und *G* abgehoben, darauf *ef* und *cd* entfernt und *D* abgehoben. Die Ablenkung vom Electrometer war:

11    13    12    12,5    11,5    Mittel 12 cm.

Nun wurde die Verbindung mit *C* unterbrochen und an die Stelle der Zinkplatte *D* eine Kupferplatte gesetzt, mit welcher der Kupferpol eines Daniell'schen Elementes verbunden war, dessen Zinkpol durch einen Kupferdraht mit dem Boden in Verbindung stand. So lud ich den Condensator ganz in derselben Weise wie im vorigen Versuche, aber jetzt mittelst der Daniell'schen Zelle.

Die Ablenkung war:

26    23,5    25,5    24,5    25,5    Mittel 25 cm,

demnach ist  $\text{Zn}|\text{ZnSO}_4 = 48$  Proc. Daniell.

Zur Bestimmung der Differenz  $\text{Cu}|\text{CuSO}_4$  waren *D*, *C*, *T* und *g* von Kupfer, und die Flüssigkeit war Kupfersulfat.

Ablenkung am Electrometer:

7,5    6,5    6,5    7    7,5    Mittel 7 cm.

Der Versuch mit der Daniell'schen Säule noch einmal wiederholt, ergab:

	im Mittel	25,5 cm	
also ist	$\text{Cu}   \text{CuSO}_4$	$= - 27,4$	Proc. Daniell.
Demnach	$\text{Zn}   \text{Cu}$	$= + 80$	„
	$\text{Zn SO}_4   \text{Zn}$	$= + 48$	„
	$\text{Cu}   \text{CuSO}_4$	$= - 27,4$	„
	Total	100,6	Daniell.

Die Temperatur des Zimmers war sehr hoch, ungefähr  $27^\circ \text{C}$ .

Dieses Ergebniss weicht wohl einigermassen von dem Kohlrausch's ab. Ich beabsichtige deshalb, diese Versuche zu wiederholen; die Schwierigkeiten sind aber dabei in unserem feuchten Klima ausserordentlich gross. Indessen glaube ich, die am Anfange dieses Paragraphen gestellte Frage bejahend beantworten zu können.

10. Ich stelle nun folgende Sätze auf:

a. Ueberall, wo zwei Leiter<sup>1)</sup> in Berührung kommen, hat die Wärmebewegung Entwicklung von Electricität zur Folge. Daher tritt zwischen beiden Stoffen eine constante electricische Differenz auf.

b. Ist in einer geschlossenen Kette die Gesamtsumme der Potentialdifferenzen von Null verschieden, so tritt in dieser Kette ein andauernder electricischer Strom auf.

c. Dieser Strom existirt auf Kosten der Wärme an dem einen Theile der Contactpunkte und hat Wärmeerzeugung im andern zur Folge.

d. Alle Volta'schen Ströme sind Thermoströme.

e. Die chemische Wirkung in der Säule und den Zersetzungsapparaten ist eine Folge des galvanischen Stroms.

11. Nehmen wir zur Prüfung dieser Sätze eine Kette, bestehend aus einer constanten Zelle und einem Metall-

---

1) Nach den Versuchen J. Thomson's (Proc. Roy. Soc. 25. p. 169) über die Contactelectricität von Nichtleitern und nach der in seinen Studien über electricische Grenzschichten vorkommenden Berechnung Helmholtz's (Wied. Ann. 7. p. 337. 1879) kann man auch wohl dasselbe von Nichtleitern behaupten. Die ganze Lehre von der Electricität wäre dann auf ein einziges Princip zurückgeführt.

drahte; die Zelle enthält die Metalle  $a$  und  $d$  und die Flüssigkeiten  $b$  und  $c$ , während die Kette von dem Metall-drahte  $f$  geschlossen wird.

Nennen wir die Potentialdifferenz dieser Stoffe in der Richtung des Stromes nacheinander:

$$b|a, c|b, d|b, f|d, a|f,$$

so ist, weil die electriche Differenz zwischen anhaftender und freier Flüssigkeit zweimal, aber mit entgegengesetztem Zeichen vorkommt, die electromotorische Kraft der Säule:

$$E = b|a + c|b + d|c + f|d + a|f.$$

$E$  ist eine Function der Temperatur, wie auch von Lindig<sup>1)</sup> bei den Daniell'schen Elementen gefunden ist.

Die in jedem Contact pro Secunde entwickelte Wärme ist nach Clausius:

$$W = -AJ(V_2 - V_1),$$

in welcher  $J$  die Stromstärke,  $A$  das thermische Aequivalent und  $V_2 - V_1$  die Potentialdifferenz bedeutet.

Die in allen Contacten entwickelte Wärme ist also:

$$W = -AJ\{b|a + c|b + d|c + f|d + a|f\}$$

oder:

$$W = -AJE.$$

Also wird in der Säule eine Wärmemenge verbraucht von:

$$AJE \text{ Wärmeeinheiten.}$$

Dies ist der erste Satz Edlund's in seiner Abhandlung über die thermischen Erscheinungen beim galvanischen Strome.<sup>2)</sup>

Weiter ist die galvanische Erwärmung durch Widerstand in der Gesamtkette nach dem Joule'schen Gesetze:

$$W' = +AJ^2R = +AJE \text{ Wärmeeinheiten,}$$

also:

$$W + W' = 0.$$

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

2) Edlund, Pogg. Ann. 159. p. 420. 1876.

Die Summe der durch die Electricität verbrauchten und erzeugten Wärme ist in der Gesamtkette Null.

Wenn man also eine Säule mit ihrem Schliessungsdraht in ein Calorimeter stellt, so ist die beobachtete Temperaturerhöhung nur allein der in der Säule stattfindenden chemischen Wirkung zuzuschreiben, also auch gleich derjenigen, welche die rein chemische Wirkung für sich selbst zu Wege bringen würde.

Dies Resultat ist bekanntlich von Favre und Joule durch zahlreiche Versuche festgestellt und hat die Meinung bestätigt, dass die Quelle der Electricität in der chemischen Wirkung gelegen sei.

Nicht eher aber kann ich auf diese Meinung einigen Werth legen, bis man erklärt hat, wie dann in einer Säule, worin bei offener Kette keine Spur chemischer Wirkung zu finden ist, der electrische Strom beginnt.

Nach der in seinem Lehrbuche, Th. III p. 230 vorkommenden Regel zu urtheilen, nämlich:

„Der Strom verläuft immer in der Richtung, in welcher die chemischen Wirkungen, welche sich zu dem Strome gesellen, einen Gewinn von Wärme zur Folge haben,“

stellte Bosscha sich diesen Beginn ungefähr wie folgt vor:

Sobald die Theilchen einer Zelle vernommen haben, dass irgendwo die Kette geschlossen und der Electricität Gelegenheit zu einem Ausgange geboten ist, berechnen sie schnell, nach welcher Seite ein Gewinn von Wärme zu erwerben ist, und schliesslich setzt sich die Electricität in der berechneten Richtung in Bewegung.

Aber was ist zu thun, wenn die Berechnung nach beiden Seiten einen Wärmeverlust aufweist, wie z. B. bei der Zelle Blei-Wasser-Kupfer. Nach Favre ist nämlich:

$$\text{PbO} - \text{H}_2\text{O} = 27675 - 34462 = - 6787$$

$$\text{CuO} - \text{H}_2\text{O} = 21885 - 34462 = - 12577.^1)$$

Doch liefert diese Zelle: Blei- dest. Wasser-Kupfer, einen ziemlich starken Strom, welcher in der Flüssigkeit die Richtung von Blei nach Kupfer hat.

b. Zweitens nehme ich eine Kette, in welcher sich eine constante Säule und ein Zersetzungsapparat befindet. Schneiden wir z. B. den Draht *f* irgendwo durch und löthen daran zwei gleiche Metallplatten *g*, die in einer Flüssigkeit *b* eintauchen. Es sollen sich ferner beim Durchgange des Stromes die Gase *p* und *q* abscheiden.

Ich stelle mir nun die Flüssigkeiten im Sinne Clausius' vor, sodass sich die Theilchen zugleich in einer fortschreitenden, drehenden und schwingenden Bewegung befinden, wobei sich bald hier, bald dort ein Theil eines Molecüls mit einem andern Theile eines andern Molecüls verbinden kann. Beinahe ebenso gut kann ich mich mit der älteren Vorstellung Buys-Ballot's<sup>2)</sup> vereinen, nach welcher sich die Theilchen in solchen Schwingungen befinden, dass eine äussere Kraft sie leicht über das labile Gleichgewicht hinausbringt.

Unter dem Einflusse des Stromes scheiden sich nun bald hier, bald dort die Gase *p* und *q* ab und modificiren dort die electriche Differenz zwischen den Electroden und der Flüssigkeit. Nach der Terminologie Wiedemann's verändert sich dann z. B.  $\text{Pt}|\text{H}_2\text{SO}_4$  in  $\text{Pt}_\text{H}|\text{H}_2\text{SO}_4$  und im allgemeinen:

1) Berthelot in seiner „Essai de méc. chim.“ gibt in Tabl. 22 u. s. w. folgende Zahlen:

Oxyde de plomb hydraté	26,7
„ „ „ anhydre	25,5
Protoxyde de cuivre . .	21
Bioxyde de cuivre . . .	19,2
Eau . . . . .	34,5

2) Physiologie van het onbewerkt. ryk der natüür, Utrecht 1849. Von dieser merkwürdigen Schrift ist ein Auszug zu finden Pogg. Ann. 103. p. 140. 1858.

$$h|g \text{ in } h|g_p \text{ und } h|g_q.$$

Wahrscheinlich wird auch die electriche Differenz der anhaftenden und freien Flüssigkeit geändert, und alle diese Aenderungen zusammen nennen wir die Polarisation  $p$ .

Diese Aenderung geschieht aber nur hier und dort, jedesmal an einer andern Stelle der Electroden, allmählich an mehreren und endlich auf der ganzen Oberfläche; alsdann ist das Maximum der Polarisation erreicht.

Nun erscheint es mir natürlich, anzunehmen, dass, ehe das Maximum erreicht ist, sich der Strom im Zersetzungsapparate verzweigt; ein Theil folgt dem Flüssigkeitstheile, welcher durch die von den Gasen veränderten Electrodentheile begrenzt wird, während der Rest des Stromes den andern Flüssigkeitstheil durchläuft. Ich nehme also an, dass hier dasselbe geschieht, als wenn man auf eine der Platinelectroden eines Voltameters hier und da Zinkknöpfe aufsetzte.

Setzen wir den Fall, dass in einem gewissen Augenblicke der erste Theil der Flüssigkeit  $\frac{1}{n}$  des Ganzen ist, so haben wir, wenn der Gesamtwiderstand des Zersetzungsapparates  $r$  und der der übrigen Theile der Kette  $R$  ist, folgende Stromverzweigung (Taf. IIIB Fig. 15):

$E$  ist die Säule mit der electromotorischen Kraft.

$$E = b|a + c|b + d|c + f|d + a|f$$

und dem Widerstande  $R$ .

$AC$  ist der geänderte Theil des Zersetzungsapparates, in welchem der Widerstand  $= nr$  und die electromot. Kraft  $= -p = h|g_q + g_p|h$ .

$ABC$  ist der ungeänderte Theil des Voltameters mit dem Widerstande  $r \frac{n}{n-1}$  und der electromotorischen Kraft:

$$0 = h|g + g|h.$$

Nach den Kirchhoff'schen Gesetzen hat man nun:

$$J = i_1 + i_2, \quad JR + \frac{i_2 nr}{n-1} = E, \quad i_1 nr + p = i_2 r \frac{n}{n-1},$$

also:

$$(4) \quad J = \frac{E - \frac{p}{n}}{R + r} \quad \text{und:}$$

$$(5) \quad i_1 = \frac{nJr - (n-1)p}{n^2r}; \quad i_2 = \frac{n-1}{n^2r}(Jnr + p).$$

Die Formel (4) ergibt für den zeitlichen Werth der Polarisation  $p'$  den Ausdruck  $\frac{p}{n}$ , in welchem  $p$  das Maximum, und  $n$  eine Zahl ist, die von  $\infty$  bis 1 mit einer Geschwindigkeit abnimmt, welche durch die Stromstärke und die Oberfläche der Electroden bestimmt wird. Diese Formel ist in Uebereinstimmung mit den Versuchen, welche sämmtlich ein beständiges Anwachsen der Polarisation von Null bis zum Maximum zu erkennen geben. Ich gebe hier noch folgende Versuche, welche obige Formel bestätigen.

Von zwei Voltametern  $V$  und  $V'$  war  $V$  eine lange, U-förmige Röhre von  $2\frac{1}{2}$  m und  $V'$  ein kleines Glas. Beide Apparate waren mit derselben Flüssigkeit (verdünnter Schwefelsäure) gefüllt, und in beiden befanden sich gleich dicke Platindrähte als Electroden, deren Abstand aber in  $V$   $2\frac{1}{2}$  m und in  $V'$  nur 1 cm betrug.

Beide Apparate waren in der Weise mit einer Wippe  $A$  verbunden (Taf. III B Fig. 16), dass in der einen Lage derselben jedes Voltameter von einem gesonderten Strome der Batterien  $B$  und  $B'$  durchflossen wurde, während in der zweiten Lage der Wippe die Batterien nicht mehr wirkten, und  $V$  und  $V'$  mit einem Spiegelgalvanometer  $G$  eine einzige Kette bildeten, in welcher ihre Polarisationsströme in entgegengesetzter Richtung verliefen.

In der Lage I der Wippe war  $a$  mit  $e$ ,  $b$  mit  $f$ ,  $c$  mit  $g$  und  $d$  mit  $h$  in Verbindung, und in der Lage II  $a$  mit  $m$ ,  $b$  mit  $n$ ,  $c$  mit  $o$  und  $d$  mit  $p$ ;  $a$  und  $b$  waren in fester Verbindung mit  $V$  und  $c$  und  $d$  mit  $V'$ .

Nachdem in der Lage I der Wippe die Wasserzersetzung in  $V$  und  $V'$  einige Zeit, z. B. 10 Sec., gedauert hatte, wurde plötzlich die Wippe in die Lage II gebracht, der erste Ausschlag am Galvanometer  $G$  beobachtet und



gleich darauf die Wippe wieder in die Lage I zurückgeführt. Dann liess man aufs neue, jetzt aber für längere Zeit, z. B. 20 oder 30 Sec., den Strom der Batterien *B* und *B'* wirken und beobachtete wieder momentan den Ausschlag am Galvanometer. Auf diese Weise konnte man die Stärke beider Polarisationsströme nach beliebiger Zeit vergleichen.

In den folgenden Tabellen bezeichnet *t* die Zeit zwischen der Lage I und II der Wippe, *G* den Galvanometerausschlag.

Versuch I, mit stark angesäuertem Wasser, in beiden Voltametern deutliche Gasentwicklung:

<i>t</i> = 10	20	30	40	60 Sec.,	5	10 Min.
<i>G</i> + 1	-1	+1	+0,5	-1	-0,5	-0,4
Strom in <i>V'</i> in entgegengesetzter Richtung <i>t</i> = 2 Min., <i>G</i> -50,						
Strom in <i>V'</i> wie früher, der in <i>V</i> umgekehrt <i>t</i> = 2 Min., <i>G</i> +49,6.						

Versuch II, mit schwach angesäuertem Wasser, bei *V'* Gasentwicklung, bei *V* nach einiger Zeit kleine Gasblasen:

<i>t</i> = 10	20	40	50	60	75 Sec.,	2	3	5	10 Min.
<i>G</i> + 11	+9	+10	+12	+9	+5,2	+3,2	+4	+6	+5,5
Strom in <i>V'</i> in entgegengesetzter Richtung <i>t</i> = 2 Min., <i>G</i> -50,									
Strom in <i>V'</i> wie früher, der in <i>V</i> umgekehrt <i>t</i> = 2 Min., <i>G</i> +43.									

Versuch III, mit sehr schwach angesäuertem Wasser, bei *V'* schwache Gasentwicklung, bei *V* Electrode vollkommen blank.

Bei den Versuchen II und III Galvanometerrollen dichter am Spiegel.

<i>t</i> = 10	20	30	60	60	60	60 Sec.,	5	10 Min.
<i>G</i> + 1,2	+1	+0,8	+1	+1,2	+1,3	+1,2	+1,1	+1,2
Strom in <i>V'</i> umgekehrt . . . . . <i>t</i> = 1 Min., <i>G</i> -1,6								
Strom in <i>V'</i> wie früher, der in <i>V</i> umgekehrt <i>t</i> = 1 Min., <i>G</i> +2.								

Versuch IV. Alles wie in Versuch III.

<i>t</i> = 10	20	40	60 Sec.,	5	10 Min.,	5 Stdn.
<i>G</i> + 1	+0,9	+0,9	+1,3	+1,4	+1,2	+0,6.

Beim Wechseln der Pole in *V'* und *V*:

<i>t</i> =	1 Min.,	<i>G</i> -2,7;	+2,4.
------------	---------	----------------	-------

Nennen wir  $pk$  und  $pl$  die Polarisation in der kurzen und in der langen Röhre, so folgt aus:

Versuch	I	$pl = pk$ ,
„	II	$pl = 0,75 pk$ ,
„	III	$pl = 0,15 pk$ ,

während Versuch IV zeigt, dass in 5 Stunden das Verhältniss  $\frac{pl}{pk}$  nur von 0,4 auf 0,6 steigt. Bei sehr grossen Widerständen bleibt also die Polarisation  $p'$  für längere Zeit weit unter dem Maximum  $p$ .

Die in den Contacten entwickelte Wärme ist nach (4) und (5): in der Säule  $= -AEJ$ ,

$$\text{im Zersetzungsapparat} + Ap i_1 = A \left( \frac{pJ}{n} - \frac{p^2(n-1)}{n^2 r} \right)$$

Die galvanisch entwickelte Wärme beträgt:

in der Säule und dem Verbindungsdraht  $f = AJ^2 R$ ,

$$\begin{aligned} \text{im Zersetzungsapparat} &= A \left( i_1^2 n r + i_2^2 \frac{n r}{n-1} \right) \\ &= A \left\{ J^2 r + \frac{n-1}{2^2 r} p^2 \right\}. \end{aligned}$$

Zusammen erhält man also:

$$-AEJ + Ap \frac{J}{n} + AJ^2(R+r),$$

was nach (4) wieder Null liefert.

Dies Resultat stimmt wieder mit den Versuchen Favre's.

Die allein im Zersetzungsapparate entwickelte Wärme beträgt:

$$(6) \quad Ap i_1 + A \left( i_1^2 n r + i_2^2 \frac{n r}{n-1} \right) = A \left( \frac{Jp}{n} + J^2 r \right).$$

Hier ist  $\frac{p}{n}$  natürlich die Polarisation  $p'$  zur Zeit der Beobachtung und  $J^2 r$  die auf gewöhnliche Weise berechnete galvanische Wärme  $G$  im Zersetzungsapparate, und also gelangt man zum zweiten Satze Edlund's: dass in jedem Zersetzungsapparate ausser der galvanischen Wärme noch soviel Wärme producirt wird,

als von der zeitlichen Polarisation  $p'$  angedeutet wird.

Raoult<sup>1)</sup> misst bei seinen calorimetrischen Untersuchungen auch die im Zersetzungsapparate entwickelte Wärme. Er nennt locale Wärme  $L$  die Differenz der beobachteten Wärme  $B$ , und der galvanischen Wärme  $G$ . Den Ausdruck  $AJp'$  nennt er die Volta'sche Wärme  $V$ , des Voltameters. Nach seiner Schreibweise muss also, da in der beobachteten Erwärmung auch die Abkühlung durch chemische Zersetzung begriffen ist, Formel (6) werden:

Beob. Wärme =  $L + G = V + G$  — chemische Wärme  
oder chemische Wärme =  $V - L$  (6),

welches gerade der durch viele Versuche bestätigte Ausdruck des Satzes Raoult's ist:

Die Differenz der Volta'schen und der localen Wärme ist immer gleich dem calorischen Aequivalent der chemischen Bildung des Electrolyten.

c. Findet die Polarisation in der Zelle selbst statt, und wendet man auf diesen Fall dieselbe Regel der Stromverzweigung an, so erhält man wieder:

$$J = \frac{E - \frac{p}{n}}{R + r},$$

und wieder ist die Gesamtwärme in der ganzen Kette, die chemische ausgenommen, gleich Null.

Für die in der Säule allein entwickelte Wärme erhält man:

$$W_1 - AJ \left( E - \frac{p}{n} \right) + AJ^2 R_1 + \text{chem. Wärme},$$

wenn  $R_1$  den innern Widerstand vorstellt. Setzen wir die chemische Wärme gleich  $aJ$ , so können wir obige Gleichung auch schreiben:

$$W_1 = AJ^2 R_1 + J(a - AE')$$

---

1) Raoult, Ann. de chim. (4), 4. p. 411. 1865.

und gelangen so zu dem von Bosscha<sup>1)</sup> aus den Versuchen Favre's abgeleiteten Satze:

Ausser der dem Leitungswiderstande und dem Quadrate der Stromstärke proportionalen Wärmemenge entsteht noch eine Wärmemenge, welche der Stromstärke und der Differenz der wahren electromotorischen Kraft der Säule und der aus dem electrothermischen Aequivalent berechneten proportional ist.

Dieser Satz gilt aber nur für die Zelle selbst, nicht für das Voltameter.

Favre hat später<sup>2)</sup> noch Versuche angestellt mit den Elementen: Zink-Salzsäure-Platin, Cadmium-Salzsäure-Platin u. a., die in ein Calorimeter gebracht waren, während der Platindraht, der die Pole verband, sich ausserhalb des Calorimeters befand und so viel Widerstand lieferte, dass der in den Elementen vernachlässigt werden konnte. In diesem Falle muss die beobachtete Wärme  $= -AJ\left(E - \frac{p}{n}\right) + \text{chemische Wärme}$  gewesen sein.

Nun ist nach Poggendorff<sup>3)</sup> die electromotorische Kraft der Elemente Zink-Salzsäure-Platin ohne Polarisation 1,54 Daniell. Die Polarisation durch Wasserstoff allein beträgt im Maximum 1,2 Daniell, welches Maximum bei dem grossen Widerstande bei weitem nicht erreicht sein wird, weil der Versuch Favre's nur 1500 Sec. dauerte. (Siehe die Versuche unter 11 b).

Nach Berthelot<sup>4)</sup> ist die chemische Wärme in dieser Säule  $\doteq \text{Zn} | \text{Cl} - \text{HCl} = 56,4 - 39,3 = 17,1$ , also in der der Daniell'schen Säule ausgedrückt:  $\frac{17,1}{23,9} = 0,71$  Daniell. In gewissen Einheiten erhält man also für die in der Zelle entwickelte Wärme  $0,71 - \left(1,54 - \frac{1,2}{n}\right)$ , wo  $n$  eine grosse Zahl.

1) Bosscha, Pogg. Ann. **108**. p. 162. 1859.

2) Favre, Compt. rend. **68**. p. 1300. 1869.

3) Pogg. Ann. **70**. p. 60. 1847.

4) Berthelot, Essai de méc. chem. **1**. Tabl. 23. 1879.

Es ist also nicht befremdlich, dass Favre bei dieser Zelle, Zink-Salzsäure-Platin, Abkühlung beobachtete.

d. Thomson<sup>1)</sup> und Bosscha<sup>2)</sup> haben Versuche mit Wasserzersetzungsgapparaten angestellt, bei welchen die positive Electrode aus Platin, aber die negative aus Zink verfertigt war.

Beide fanden in diesem Zersetzungsgapparate eine stärkere Erwärmung, als wenn beide Electroden aus Platin bestehen.

Man braucht nur das Potentialprofil für beide Zersetzungsgapparate zu zeichnen (Taf. IIIB Fig. 17), um dies Resultat begreifen zu können. Die starken abwärts gerichteten Sprünge im zweiten Falle erklären alles.

Bei diesen Experimenten Bosscha's war nur ein einziges Thermometer mitten in die Flüssigkeit gestellt. Sein Schluss<sup>3)</sup>, dass in diesem Falle die negative Electrode stärker erwärmt werde als die positive, ist also unberechtigt.

e. Tip<sup>4)</sup> u. a. haben gefunden, dass in einer Zersetzungszelle die positive Electrode beinahe immer wärmer wird als die negative. Meine Erklärung davon findet man in § 7.

Setzen wir nun den Fall, dass man einen Strom einige Zeit durch einen Zersetzungsgapparat leitet, plötzlich den Strom unterbricht und den Apparat mit einem Galvanometer verbindet. Die positive Electrode ist dann wärmer als die negative, liegt auch auf einem andern, in der Regel höhern, Potentialniveau, und es tritt somit ein Strom auf in einer der des Hauptstromes entgegengesetzten Richtung.

Dieser Strom hat ganz das Ansehen eines Polarisationsstromes und erklärt, wie man letztern auch da wahrnimmt, wo man schwerlich in der chemischen Wir-

---

1) Thomson, Rep. of the Brit. Assoc. 1852.

2) Bosscha, Pogg. Ann. **103**. p. 517. 1858.

3) Pogg. Ann. **103**. p. 521. 1858.

4) Tip, Inaug. Diss. Utrecht 1854.

kung die Ursache finden kann, z. B. bei den Versuchen von Beetz<sup>1)</sup> mit Quecksilberjodid und Fluorblei und bei denen von Sabine<sup>2)</sup> mit Selen.

Die Versuche E. Rood's<sup>3)</sup> finden eine ähnliche Erklärung. Eine Platinplatte *B* theilte ein Glasgefäß in zwei ganz abgesonderte Theile. In jeder Abtheilung befand sich angesäuertes Wasser und eine Platinplatte, *A* und *C*. Wenn nun *A* und *B* einige Zeit mit einer Batterie in eine Kette gebracht wurden, und man verband dann später *B* und *C* mit einem Lippmann'schen Electrometer, so spürte man einen Strom, der in der Flüssigkeit von *C* nach *B* ging. Die Ursache hiervon war, dass *B* durch den Strom erwärmt worden, während *C* kalt geblieben war.

Rood fand den bewussten Strom stärker, wenn *B* die positive Electrode ausmachte, als im Fall sie die negative war. Das kommt wieder daher, dass die positive Electrode stärker erwärmt wird als die negative.

Jedoch lässt mich die lange Dauer des von Rood gefundenen Stromes glauben, dass auch noch eine geringe Durchdringung der Gase stattgefunden hat.

f. Die chemische Wirkung in der Säule ist eine Folge des electrischen Stromes, aber die dabei entwickelte Wärme ist ein unentbehrliches Aequivalent für den in den Contactpunkten erlittenen Wärmeverlust. Diese chemische Wärme ist das Magazin, aus welchem der Strom fortwährend Nahrung zieht und neue Kräfte bekommt. In diesem Sinne kann man noch immer sagen, dass die chemische Wärme durch die ganze Kette verbreitet wird.

Die Wärmeabsorption in der Säule in *dt* Sec. ist:

$$AEJdt,$$

1) Beetz, Pogg. Ann. **92**. p. 457. 1854.

2) Sabine, Phil. Mag. **5**. p. 5. 1878.

3) Rood, Berl. Monatsber. p. 217. 1876. — Der Versuch rührt zuerst von Crova her (Mondes **5**. p. 210. Wiedemann, Galv. **1**. § 498). Die Red.

die chemischen Actionen liefern in derselben Zeit, wenn  $a$  das electrochemische Aequivalent,

$a J dt$  Einheiten;

im ganzen findet also eine Wärmeproduction statt von:

$J dt (a - AE)$  Einheiten.

Ist nun  $a < AE$ , so sinkt allmählich die Temperatur und somit auch die electromotorische Kraft der Säule; nach kürzerer oder längerer Zeit verschwindet der Strom.

Ist  $a > AE$ , so steigt die Temperatur und mit dieser auch die electromotorische Kraft der Säule und, wenn keine anderen Umstände eintreffen, kann  $E$  den Werth  $\frac{a}{A}$  erreichen, wie es bei den constanten Elementen nach den Messungen Bosscha's<sup>1)</sup> der Fall ist.

Es geht hiermit wie mit einer von einer Dampfmaschine oder von irgend einem andern Motor getriebenen dynamo-electrischen Maschine.

Schliesst man die Pole mittelst eines kurzen Drahtes von geringem Widerstande, so entsteht ein so kräftiger Strom, dass dessen Reaction den Gang des Motoren verzögert und diesen bald zur Ruhe bringt. Die Maschine geht nicht an.

Wenn aber der Widerstand grösser ist, so steigt die Intensität des Stromes bis auf ein constantes und bleibendes Maximum.

Ich werde später noch weiter auf diese Gegenstände eingehen.

Utrecht, December 1879.

---

1) Bosscha, Pogg. Ann. 101. p. 517. 1857.