flächlichsten Schicht des Platins die Gase wegnimmt, und später neue Gasvorräthe aus der Tiefe zur Oberfläche dringen. Dies geschieht also in derselben Weise, wenn der ganze Gasvorrath von der andern Seite hergekommen ist.

Versuche, welche Hr. Dr. Root mit einem passend abgeänderten Apparate anstellte über die Frage, ob freier Wasserstoff, der mit der abgewendeten Seite von *B* in Berührung war, während freier Sauerstoff an der abgewendeten Seite von *C* sich befand, die Platten durchdringe und auf der andern Seite polarisire, gaben keine hinreichend deutlichen Resultate. In diesen Fällen fehlt eben die elektrische Kraft, welche die positiven Wasserstoffmolekeln in das Platin hineinpreßt.

IV. *Untersuchung über die Wärmeerscheinungen in der galvanischen Säule und über die elektromotorischen Kräfte; von E. Edlund.*

§. 1.

1. Aus den experimentellen Versuchen, die angestellt worden sind, um die Wärmeerscheinungen in der galvanischen Säule und deren Leitungen kennen zu lernen, hat man den Schluß gezogen, daß die Wärmemenge, welche in Folge des Durchganges des Stromes durch die ganze Leitung (die Säule darin mitverstanden) während einer bestimmten Zeit entsteht, eben so groß ist, wie die Wärmemenge, welche in der Säule selbst durch die chemischen Vorgänge während derselben Zeit hervorgerufen wird; wobei man jedoch vorausgesetzt hat, daß der Strom keine äußere Arbeit verrichte, z. B. inducire, chemische

Zersetzungen bewirke u. dgl. m., und daß unter den genannten Vorgängen nur die verstanden werden müssen, welche primär sind und mit der Strombildung in directer Verbindung stehen. Um im Folgenden diese beiden Wärmemengen von einander unterscheiden zu können, wollen wir diejenige, welche durch den Gang des Stromes durch die Leitung verursacht wird, die galvanische Wärme, und die Wärmemenge, die durch die chemischen Vorgänge in der Säule entsteht, die chemische Wärme nennen. Man hat dann aus den angestellten Versuchen den Schluss gezogen, daß unter der erwähnten Voraussetzung die chemische Wärmemenge der galvanischen an Größe gleich sey. Wenn die galvanische Wärmemenge gw genannt wird, so ist nach dem bekannten Gesetz von Joule $gw = Mi^2lt$, wo M eine Constante ist, und i die Stromstärke, l der Leitungswiderstand in der Säule und der Leitung zusammen, und t die Zeit, während welcher der Strom in Thätigkeit ist, bedeuten. Bezeichnet E die elektromotorische Kraft der Säule, so kann man also auch $gw = MEit$ schreiben, woraus man, in Folge des gezogenen Schlusses, $kw = MEit$ erhält, wenn kw die durch die primären chemischen Vorgänge in der Säule entwickelte Wärme bedeutet. Wenn n die Anzahl der chemischen Aequivalente bezeichnet, welche durch die Wirkung des Stromes an der positiven Polscheibe der Säule zersetzt werden, so ist nach dem elektrolytischen Gesetz $n = mit$, wo m eine Constante bedeutet, welche von der Beschaffenheit der elektrolytischen Flüssigkeit unabhängig ist. Man schließt hieraus, daß $kw = \frac{Mn}{m} E$, und also für Ein Aequivalent $kw = \frac{M}{m} E$; woraus folgt, daß die Wärmemenge, welche in der Säule von den primären chemischen Vorgängen erzeugt wird, während an der positiven Polscheibe ein Aequivalent zersetzt wird, ein Maafs der elektromotorischen Kraft der Säule ist.

Wenn die galvanische Wärme wirklich eben so groß wie die primäre chemische ist, so kann man folglich

gewissermaßen sagen, daß die ganze Wirksamkeit des Stroms nur darin besteht, daß derselbe die chemische Wärme nach allen Theilen der geschlossenen Leitungsbahn herumführt und davon an jeder Stelle gerade so viel absetzt wie dem Widerstande an derselben Stelle entspricht, obgleich es allerdings sehr schwer ist sich einen klaren Begriff von dem wirklichen physikalischen Processe bei diesem Herumführen zu bilden. Wenn man durch ein directes Messen der in der Säule selbst entstandenen Wärmemenge finden würde, daß diese Wärmemenge größer als die vom Durchgang des Stromes verursachte galvanische Wärmemenge wäre, oder mit anderen Worten, die Wärmemenge überstiege, die der Strom in einem metallischen Leiter von gleichem Widerstande mit dem der Säule hervorrufen würde, so müßte man annehmen, daß dieser Wärmeüberschuß sich von den secundären Processen, die in der Säule stattfinden mögen und mit der Strombildung nichts gemein haben, herleite. Auf diese Weise hat man auch solche Wärmeüberschüsse in den Fällen, wo sie beobachtet worden sind, zu erklären versucht. Ist eine chemische Zersetzungszone oder ein Voltameter in der Stromleitung eingeschaltet, so daß der Strom Gelegenheit hat, z. B. Wasser zwischen Platinpolen zu zersetzen, so kann, nach der nun dargestellten Betrachtungsweise, nicht alle primäre chemische Wärme, welche in der Säule entsteht, in galvanische Wärme übergehen, sondern ein Theil davon wird zu der mechanischen Arbeit, die zu Erzeugung der polarisations-elektromotorischen Kraft und der chemischen Zersetzung in der Zersetzungszone erforderlich ist, verbraucht. Man kann sich vorstellen, daß dies auf die Weise zugehe, daß der zu dieser Arbeit nothwendige chemische Wärmeverrath durch den Strom aus der Säule in die Zersetzungszone geführt wird, wo derselbe für den genannten Zweck angewandt wird. In der Zersetzungszone kann folglich keine andere Wärmeveränderung entstehen als die, welche durch den Gang des Stromes durch die elektrolytische

Flüssigkeit verursacht wird. Die Wärmeerzeugung, welche man in der Zersetzungszone erhält, muß also derjenigen gleich seyn, die beim Gange des Stromes durch einen metallischen Leiter, dessen Widerstand dem der Flüssigkeit gleich ist, hervorgerufen wird. Da man nun beim directen Messen die in der Zersetzungszone entstandene Wärmemenge größer als die galvanische gefunden, so hat man die Ursache davon in den secundären chemischen Processen, die dort stattfinden mögen und vom Strome unabhängig sind, gesucht.

2. Schon vor mehreren Jahren habe ich eine andere Erklärung der fraglichen Wärmeerscheinungen gegeben ¹⁾. Diese Erklärungsweise war in Kürze die folgende: Wenn der Strom keine äußere Arbeit verrichtet, besteht seine ganze Wirkung darin, daß er Wärme in dem durchgegangenen Leiter hervorruft. Nachdem der Strom aufgehört hat, findet man von der Thätigkeit der Säule keine anderen Producte als die chemischen Veränderungen in der Säule und die Wärme, die theils in der Säule, theils in der äußeren Leitung entstanden ist. Es ist aber einleuchtend, daß diese Wärmemenge den chemischen Veränderungen aequivalent seyn muß, daß heißt mit anderen Worten, daß die erzeugte Wärmemenge gerade eben so groß seyn muß, wie die Wärmemenge, welche durch dieselben chemischen Veränderungen entstanden wäre, wenn kein Strom stattgefunden hätte; denn sonst hätte man ja entweder chemische Arbeit oder Wärme aus Nichts erhalten. Der Strom hat also im Ganzen gar keine Wärme erzeugt; seine totale Wärmeproduction ist gleich Null. Nun weiß man aber, daß der Strom, um den galvanischen Leitungswiderstand zu überwinden, eine gewisse mechanische Arbeit verrichtet, und diese Arbeit geht in Wärme über. Der Strom bringt also in der Leitung eine wirkliche Production von Wärme hervor. Weil aber die totale Wärmeproduction des Stromes gleich Null seyn

1) *Oefversigt af K. Vetenskaps Akademiens Förhandlingar* 1869. — *Pogg. Ann.* Bd. 137, S. 474.

muß, so kann dieses nur dadurch geschehen, daß ein Verbrauch von Wärme an irgend einer Stelle in der Leitung stattfindet, und diese Stelle kann natürlich keine andere seyn als die, wo die elektromotorische Kraft ihren Sitz hat. Man kommt folglich zu dem Resultat, daß die elektromotorische Kraft, um den Strom hervorzubringen, eine Wärmemenge verbraucht, die eben so groß ist wie die galvanische Wärmemenge, die der Strom, um den galvanischen Leitungswiderstand zu überwinden, in der Leitung erzeugt. Der Wärmeverbrauch der elektromotorischen Kraft ist demnach gleich gw ; doch folgt hieraus nicht, daß dieser Verbrauch auch gleich kw sey, oder daß gw und kw dieselbe Größe haben.

Wenn nur ein einziger Elektromotor in die geschlossene Leitung eingeschaltet ist, und dieselbe Bezeichnung wie vorher beibehalten wird, so hat man $gw = Mi^2lt = MEit$. Im Elektromotor wird also in der Zeiteinheit eine Wärmemenge verbraucht, welche dem Producte der elektromotorischen Kraft und der Stromstärke proportional ist. Während der Auflösung eines Aequivalents Zink wird also die ganze vom Elektromotor verbrauchte Wärmemenge $gw = \frac{M}{m} E$. Dieß gilt, wie man auch l verändern mag, d. h. wie auch die Stromstärke vermehrt oder vermindert wird. Sind zwei Elektromotoren E und E' in derselben Richtung thätig, so muß in der Zeiteinheit die ganze Wärmeconsumption in beiden zusammen $M(E + E')i$ werden, wenn i die entstandene Stromstärke bezeichnet. Hieraus wird deutlich MEi , im ersteren und $ME'i$, im letzteren verbraucht. Wenn E größer als E' ist und der eine Elektromotor in entgegengesetzter Richtung gegen den andern wirkt, so wird die ganze verbrauchte Wärmemenge $M(E - E')i$, wenn i die Stromstärke bezeichnet. Im ersteren Elektromotor wird nun die Wärmemenge MEi verbraucht, diese ist aber größer als die ganze Wärmemenge, welche der Strom in Folge des galvanischen Leitungswiderstandes erzeugt. In dem anderen Elektromotor

mufs deswegen eine Wärmemenge erzeugt werden, die mit $ME'i_{,,}$ gleich ist. Folglich wenn der Strom in derselben Richtung, in welcher die elektromotorische Kraft wirkt, den Elektromotor durchläuft, wird eine Wärmemenge verbraucht, die dem Producte der elektromotorischen Kraft und der Stromstärke proportional ist; geht aber der Strom in entgegengesetzter Richtung, so wird statt dessen eine eben so grofse Wärmemenge erzeugt¹⁾.

Man sieht hieraus, dafs diese beiden Betrachtungsarten in einer Hinsicht mit einander übereinstimmen, nämlich darin, dafs die Wärmesumme, die der Strom im Ganzen erzeugt, gleich Null ist; aber in dem einen Falle wird die Wärme, welche die chemischen Processe in der Säule hervorbringen, nach den verschiedenen Theilen der Leitung herumgeführt, im andern Falle dagegen wird Wärme vom Strom überall in der Leitung wirklich erzeugt; jedoch ist diese ganze erzeugte Wärmemenge derjenigen gleich, welche die elektromotorische Kraft verbraucht. In anderen Hinsichten führen die beiden Betrachtungsweisen zu verschiedenen Resultaten: so ist z. B. nach der einen Betrachtungsweise die primäre chemische Wärmemenge der galvanischen Wärmemenge gleich, weshalb auch die erstere ein Maafs der elektromotorischen Kraft abgiebt; nach der andern dagegen können die beiden genannten Wärmemengen verschieden seyn, und in Folge dessen kann die primäre chemische Wärmemenge nicht als Maafs für die elektromotorische Kraft dienen u. s. w.

Um zu bestimmen, welche dieser beiden Betrachtungsweisen am besten mit der Erfahrung übereinstimme, wollen wir im Folgenden die experimentellen Versuche näher betrachten, welche angestellt worden sind, um die Wärmeerscheinungen der Säule und des Stromes zu erforschen. Der Kürze wegen wollen wir dabei die zuerst angeführte

1) Die unitarische Ansicht über die Natur der Elektrizität führt unmittelbar zu demselben Resultat. Siehe „*Théorie des phénomènes électriques*“, p. 45. *K. Vetenskaps Akad. Handl. Bd. 12, No. 8.* Auch bei J. A. Brockhaus in Leipzig.

Betrachtungsweise No. 1 und die von mir aufgestellte No. 2 nennen.

3. Favre hat durch directe Versuche die Frage zu beantworten gesucht, ob die galvanische Wärmemenge, die in der Leitung entsteht, ganz einfach aus derjenigen Wärme entnommen werde, welche die chemischen Processe erzeugen¹⁾. Er bediente sich hierzu eines Quecksilber-Calorimeters mit zwei dicht an einander liegenden Muffeln von derselben Beschaffenheit wie das Calorimeter, welches Favre und Silbermann vorher bei ihren Bestimmungen der Wärmeentwicklung bei chemischen Processen angewandt haben. Die Säule, deren er sich bediente, bestand aus einer Glasröhre, mit schwefelsäurehaltigem Wasser gefüllt, worin die beiden Polplatten, amalgamirtes Zink und platinirtes Kupfer hineingestellt waren (Smees Säule). Die Säule wurde mit einem feinen Platindraht, welcher bei den verschiedenen Versuchen von ungleicher Länge und Dicke war, geschlossen. Das in der Säule entwickelte Wasserstoffgas wurde aufgefangen und gemessen. Der Versuch wurde erst auf die Weise gemacht, daß die Säule in die eine und der Platindraht in die andere Muffel eingeschlossen wurde, wobei bemerkt werden muß, daß die Kupferdrähte, welche die Polplatten mit den Enden des Platindrahtes verbanden und welche sich außerhalb des Calorimeters befanden, so dick waren, daß in ihnen keine merkbare Wärmeentwicklung stattfinden konnte. Als der Versuch auf diese Weise angeordnet war, gab das Calorimeter also die ganze Wärmesumme an, die in der Säule und der ganzen Leitung zusammen entwickelt wurde, während der Strom in Thätigkeit war; und da man zugleich die Menge des entwickelten Wasserstoffgases kannte, so war es leicht zu berechnen, wie groß die Wärmesumme geworden wäre, wenn man den Versuch so lange fortgesetzt hätte, daß ein Aequivalent Zink in der Säule aufgelöst worden wäre. Darauf wurde der Versuch so verändert, daß der Platindraht außerhalb des Calorimeters gelassen

1) *Annales de chimie et de physique* (2) T. 40, p. 293 (1854).

wurde, in Folge dessen die galvanische Wärme, welche im Drahte entstand, nicht auf das Calorimeter einwirkte. Der Unterschied zwischen den Angaben des Calorimeters in beiden Fällen war folglich gleich der galvanischen Wärme, die im Platindrahte entwickelt wurde. Die Resultate der verschiedenen Versuche sieht man aus der folgenden Tabelle. In der Columnne *a* ist die Länge des Drahtes, in *b* der Ausschlag des Calorimeters in Wärmeinheiten (mit dem Gramm zur Gewichtseinheit genommen), als sowohl die Säule wie der Platindraht in das Calorimeter eingeschlossen waren, in *c* der entsprechende Ausschlag, wenn der Platindraht sich ausserhalb des Calorimeters befand, in *b—c* der Unterschied zwischen diesen beiden Ausschlägen, oder die galvanische Wärme, die im Drahte entwickelt wurde, und in *gw* die daraus durch Berechnung erhaltene galvanische Wärmemenge in der Säule und in dem Platindrahte zusammen angegeben.

Der Durchmesser des Drahtes = 0,265 Millimeter.

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>b — c</i>	<i>gw</i>
Millimeter				
25	18092	13127	4965	} 9652
50	18247	11690	6557	
100	18185	10439	7746	} 10820
200	18022	8992	9030	

Bei einer andern Versuchsreihe, wobei ein dünnerer Platindraht angewandt wurde, erhielt man:

Der Durchmesser des Drahts = 0,175 Millimeter.

<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>b — c</i>	<i>gw</i>
Millimeter				
50	18082	9955	8127	} 12040
"	18173	10101	8072	
100	18066	8381	9685	
Mittel	18124			10837

Wie man hieraus ersieht, wächst der Werth von *gw*, je nachdem der Widerstand gröfser und also die Stromstärke geringer wird.

Nach Favre und Silbermann werden entwickelt:	
bei der Vereinigung eines Aequivalents Zink (33 Gr.) mit Sauerstoff	42451 Wärmeeinheiten
bei der Vereinigung des Oxyds	
mit Schwefelsäure	10455 „
wogegen verbraucht werden bei	
der Zersetzung eines Aequiv.	
Wasser	34462 „
<hr/>	
	Summe 18444 Wärmeeinheiten.

Das Mittel 18124 aus den in den mitgetheilten Versuchen gefundenen Zahlen weicht nur um etwa 300 Wärmeeinheiten von der letztgenannten Summe ab, weshalb man beide als gleich groß betrachten kann. Aber diese Gleichheit muß nach den beiden Betrachtungsweisen No. 1 und No. 2 stattfinden, und somit erhält man keine Anleitung zu beurtheilen, auf welche Art und Weise der galvanische Strom entsteht. Welche von den beiden Betrachtungsarten No. 1 oder No. 2 man für die richtige annehmen mag, so kommt man in dieser Hinsicht zu demselben Resultat. Die Berechnung der galvanischen Wärmemenge, welche vom Strome in der ganzen Leitung entwickelt wird (eine Berechnung, welche von Favre bei diesen Versuchen nicht ausgeführt worden), zeigt, daß diese Wärmemenge, im Durchschnitt 10837 Wärmeeinheiten, nicht viel mehr als die Hälfte von der chemischen ausmacht.

Der Umstand, daß, wie die obenstehenden Versuche ergeben, die galvanische Wärmemenge gw , welche der Strom in der ganzen Leitung entwickelt, zunimmt, wenn der Widerstand vergrößert und die Stromstärke also vermindert wird, werden durch Favre's letzteren Versuchen mit der Smee'schen Säule bestätigt¹⁾. Bei einem dieser Versuche, bei welchem die Länge des Platindrahts von 7000 bis zu 250 Millimeter verkürzt wurde, nahm die galvanische Wärme von 18018 bis auf 14424 Wärmeeinheiten ab. Die chemische Wärme für ein Aequivalent Zink fand er etwas größer als vorher, nämlich 19834 Wärmeeinheiten.

1) *Compt. rend. T. 47, p. 599 (1858) und T. 67, p. 1012 (1868).*

Während die chemische Wärme, wie man im Voraus weiß, constant und von dem eingeschalteten Widerstande unabhängig ist, nahm dagegen, wenn der Widerstand vermindert und folglich die Stromstärke vergrößert wurde, die galvanische Wärme ab. Die chemische Wärme war jedoch bei allen diesen Versuchen größer als die galvanische.

Letzteres war dagegen nicht der Fall in den folgenden Versuchen, bei welchen der interessante Umstand stattfand, daß die galvanische Wärme größer als die chemische war. Es zeigte sich nämlich in der Säule ein wirklicher Verbrauch von Wärme, so daß deren Temperatur beim Durchgang des Stromes fiel, statt zu steigen¹⁾. Die eine Polscheibe der angewandten Säule bestand aus Platin, die andere aus Zink oder Kadmium, und beide waren in Chlorwasserstoffsäure eingetaucht. Die geschlossene Säule wurde erst ohne äußeren Widerstand in das Calorimeter eingesetzt, wodurch man ein Maaß der ganzen chemischen Wärme erhielt. Darauf wurde die Säule mit einem großen, äußeren Widerstande versehen und dann in das Calorimeter eingeschlossen, doch so daß der Widerstand außerhalb desselben gelassen wurde. Die chemische Wärme für die Kadmium-Platin-Säule machte 7968 und für die Zink-Platin-Säule 15899 Wärmeeinheiten aus. Als der Widerstand dagegen außerhalb des Calorimeters gelassen wurde, wurde in der Kadmium-Platin-Säule eine Abkühlung von 1288 und in der Zink-Platin-Säule eine von 1051 Wärmeeinheiten beobachtet.

Favre²⁾ hat auch mit Hülfe des Quecksilber-Calorimeters bestimmt, wieviel chemische und galvanische Wärme in einigen Säulen anderer Construction während der Auflösung eines Aequivalents Zink freigemacht wird³⁾.

1) *Compt. rend. T. 68, p. 1300* (1869).

2) *Compt. rend. T. 69, p. 34.*

3) Die hiebei angewandte Beobachtungsmethode war folgende: Die Säule, welche untersucht werden sollte, wurde in die eine Muffel des Calorimeters eingeschlossen. Weil man den Fortgang der chemischen Prozesse durch Messen des Wasserstoffgases, welches in der

Wir nehmen hier nur die Zahlenwerthe in Betracht, welche Favre für die Säulen von Daniell und Grove erhielt. Wenn kw alle chemische und gw alle galvanische Wärme bedeutet, so erhielt er: Für die Daniell'sche Säule $kw = 25060$; $gw = 23993$, und also $kw - gw = 1067$ Wärmeeinheiten.

Für die Grove'sche Säule: $kw = 41490$; $gw = 46447$,

Smee'schen Säule entwickelt wurde, mit großer Genauigkeit bestimmen konnte, so wurde auch eine solche Säule in das Calorimeter eingesetzt und mit der zu untersuchenden Säule in Verbindung gebracht, so daß der Strom durch beide lief. Der Rheostat, welcher die beiden Pole verband, war auch in das Calorimeter eingeschlossen. Auf diese Weise gab das Calorimeter die entwickelte chemische Wärmemenge der beiden Säulen an. Man beobachtete nun die Wärmemenge, welche das Calorimeter ergab, während daß ein halbes Aequivalent Wasserstoffgas in der Smee'schen Säule entwickelt wurde, d. h. während daß die chemischen Processe in den beiden Säulen zusammen einem Aequivalent entsprachen. Als Daniell's und Smee's Säule in das Calorimeter eingesetzt waren, erhielt man auf diese Weise 22447 Wärmeeinheiten. Die chemische Wärmemenge für ein Aequivalent Wasserstoffgas in der angewandten Smee'schen Säule ward durch eine besondere Untersuchung zu 19834 Wärmeeinheiten, also für $\frac{1}{2}$ Aequivalent zu 9917 Wärmeeinheiten bestimmt. Wenn die chemische, einem Aequivalent entsprechende, Wärmemenge für die Daniell'sche Säule x genannt wird, hat man folglich:

$$\frac{x}{2} + 9917 = 22447, \text{ woraus } x = 25060.$$

Darauf wurde ein neuer Versuch gemacht, wobei die Smee'sche Säule und der Rheostatenwiderstand aus dem Calorimeter genommen wurden, so daß die Daniell'sche Säule allein im Calorimeter zurückblieb. Der äußere Widerstand war so groß, daß die vom Strome in Folge des Widerstandes in der Säule selbst verursachte Erwärmung vernachlässigt werden konnte. Das Calorimeter gab nun bei dieser Anordnung den Unterschied zwischen der chemischen und der galvanischen Wärme oder $gk - gw$ an. Während ein Aequivalent Wasserstoff in der Smee'schen Säule entwickelt wurde, erhielt man auf diese Art $gk - gw = 1067$ Wärmeeinheiten. Wenn diese Zahl von 25060 subtrahirt wird, so erhält man 23993, welche Zahl die galvanische Wärme der Daniell'schen Säule bezeichnet. Favre verfuhr auf dieselbe Weise, als er die anderen Säulen untersuchte.

und also $kw - gw = -4957$ Wärmeeinheiten. In der Daniell'schen Säule ist die Wärme also nur ungefähr 1000 Einheiten gröfser als die galvanische. In der Grove'schen Säule dagegen ist die galvanische Wärme gröfser als die chemische. Wenn folglich diese Säule mit einem Leitungsdraht von grofsem Widerstande geschlossen wird, so wird die Säule selbst unter dem Fortgange des Stromes abgekühlt, während der Leitungsdraht sich erwärmt.

Es mag hinzugefügt werden, dafs auch Raoult durch directe Versuche die galvanische Wärme der Daniell'schen Säule bestimmt hat, und dabei gefunden, dafs dieselbe 23900 Wärmeeinheiten ausmacht, welches genau mit dem Resultat des Herrn Favre übereinstimmt¹⁾.

Wenn der Unterschied, welcher sich fast immer zwischen der chemischen und der galvanischen Wärmemenge vorfindet, von den secundären chemischen Processen, die in der Säule stattfinden können, verursacht wird, so mufs man zufolge des Obengesagten annehmen, dafs diese secundäre Processe in einigen Säulen eine Wärmeproduction, in andern dagegen einen Verbrauch der Wärme hervorbringen. Favre meinte zuerst, die galvanische Wärmemenge sey ebenso grofs wie die chemische²⁾. Später theilte er die schon von Andern ausgesprochene Ansicht, dafs die Ursache des in Rede stehenden Unterschiedes in der Smee'schen Säule darin liege, dafs das Wasserstoffgas an der negativen Platinscheibe im activen Zustande oder *in status nascenti* abgesondert werde. Da später das Wasserstoffgas die Platinscheibe verläfst und die Flüssigkeit nach oben durchstreicht, geht es in seinen gewöhnlichen Zustand über, wobei Wärme freigemacht wird, welche wohl die Flüssigkeit erwärmt, aber nicht der elektromotorischen Kraft zu Gute kommt³⁾. Aber das unerwartete Verhältnifs, welches die Kadmium-Platin- und Zink-Platin-Säulen, mit Salz-

1) *Annales de chimie et de ph.* (4) T. 4, p. 392 (1865).

2) *Annales de chimie et de ph.* (3) T. 40 (1854).

3) *Compt. rend.* T. 67, p. 1012 (1868). Vergleiche hiermit Bosscha's Untersuchung in *Pogg. Ann.* Bd. 103 (1858).

säure geladen, zeigen, überzeugten ihn schliesslich, daß auch diese Erklärung nicht die richtige seyn könne¹⁾.

Um den mehrmals genannten Unterschied in der gewöhnlichen Smee'schen Säule zu erklären, muß man also annehmen, daß Wärme bei dem Uebergange des Wasserstoffes aus dem activen in den gewöhnlichen Zustand entwickelt werde, und daß diese Wärme nur die Flüssigkeit in der Säule erwärme, ohne auf die elektromotorische Kraft einzuwirken. In den beiden letztgenannten Säulen, mit Salzsäure als Flüssigkeit, scheidet sich auch Wasserstoff *in status nascenti* auf die negative Platinscheibe aus, aber hier muß man, um den in Frage stehenden Unterschied zu erklären, annehmen, daß Kälte erzeugt werde, wenn das Wasserstoffgas aus dem obengenannten Zustande in den gewöhnlichen übergeht, — eine Annahme, die mit dem vorigen im Widerspruch steht. Favre schreibt deshalb diese Thatsache anderen secundären chemischen Processen zu, welche in der Säule vorkommen können, aber er giebt nicht an, worin diese andern Processe bestehen sollen. Daß die galvanische Wärme, welche vom Strome in der Smee'schen Säule entwickelt wird, mit dem eingeschalteten Widerstand wächst, hat Favre durch die Annahme zu erklären versucht, daß das Verhältniß zwischen den primären und secundären Processen der Größe nach von der Stromstärke abhängig ist.

Aus dem Obengesagten geht ohne Zweifel hervor, daß es sehr schwierig ist, die Vorstellungsweise No. 1 zur Erklärung der Wärmeerscheinungen, die in der galvanischen Säule und deren Leitungen vor sich gehen, anzuwenden. Wenn man auch keine Rücksicht darauf nimmt, daß es durchaus nicht leicht zu verstehen ist, auf welche Weise die Wärme von der Säule nach den verschiedenen Leitungen außerhalb derselben transportirt wird, kann dennoch mit Recht bemerkt werden, daß man den Unterschied zwischen der chemischen und der galvanischen Wärmemenge aus Ursachen, deren Daseyn man nicht mit

1) *Compt. rend. T. 68, p. 1300* (1869).

Bestimmtheit beweisen kann, und deren Wirkungen noch weniger quantitativ bestimmt sind, herzuleiten gesucht hat. Es scheint mir, daß eine solche Erklärungsweise in wissenschaftlicher Hinsicht nicht gut geheißsen werden kann. Anders gestaltet sich die Frage, wenn man die Vorstellungsweise No. 2 anwendet. Die Annahme, daß die elektromotorische Kraft, um die Arbeit des Stromes zu erzeugen, eine gewisse Quantität lebendiger Kraft oder Wärme verbraucht, ist vollkommen berechtigt, weil es auch für Kräfte anderer Natur als die elektromotorischen gilt. Daß der Wärmeverbrauch der elektromotorischen Kraft ebenso groß wie die Wärmeproduction des Stromes seyn muß, versteht sich von selbst; doch ist es durchaus nicht nothwendig, daß dieser Wärmeverbrauch ebenso groß sey wie die Wärmemenge, welche von den chemischen Processen in der Säule erzeugt wird.

Mit Anwendung der Vorstellungsweise No. 2 zeigen die im Vorhergehenden angeführten Versuche, daß der Wärmeverbrauch, welchen die elektromotorische Kraft in der Zink-Platin- und Kadmium-Platin-Säule mit Chlorwasserstoffsäure als elektrolytische Flüssigkeit verursacht, größer ist als die Wärmeproduction, welche die in diesen Säulen stattfindenden chemischen Prozesse hervorbringen, daß aber das Verhältniß in der Smee'schen Säule umgekehrt ist. Es ist leicht zu verstehen, daß der Wärmeverbrauch und folglich auch die galvanische Wärmemenge in der ganzen Leitung in der Smee'schen Säule abnehmen muß, wenn der äußere Widerstand abnimmt. Die negative Platinscheibe in dieser Säule ist von Wasserstoff polarisirt, und wenn es von so schwachen Strömen, wie denjenigen, welche bei diesen Versuchen vorkommen, die Rede ist, so wächst die Polarisation mit der Stromstärke. Wenn der äußere Widerstand klein ist, muß deshalb die polarisations-elektromotorische Kraft relativ groß seyn, und folglich die totale elektromotorische Kraft der Säule gering werden. Es ist also einleuchtend, daß der Wärmever-

brauch dieser Kraft und somit auch die vom Strome entwickelte galvanische Wärme mit dem Widerstande abnehmen muß. Man hat also nicht nöthig, seine Zuflucht zu unbekannten Ursachen zu nehmen, um die durch die angestellten Versuche erhaltenden Resultate zu erklären.

4. Um unzweifelhaft zu bestimmen, welche der beiden angeführten Vorstellungsarten No. 1 oder No. 2 den Vorzug verdiene, erhält man die beste Anleitung durch die Versuche, die angestellt worden sind, um die Wärmeerscheinungen in einer chemischen Zersetzungszelle oder Voltameter zu messen. In dieser Hinsicht hat Raoult theils schwefelsaures Wasser, theils eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd als elektrolytische Flüssigkeit angewandt, und dabei mit Hülfe eines Quecksilber-Calorimeters die Wärmemenge gemessen, die in der Zersetzungszelle über diejenige Wärmemenge hinaus entsteht, welche der Durgang des Stromes in Folge des Widerstandes dort verursacht¹⁾. Wenn die ganze Wärmeentwicklung im Voltameter W genannt wird, und die Wärme, welche der Durchgang des Stromes in Folge des Widerstandes verursacht, oder die galvanische Wärme wie vorher gw genannt wird, so wurde also $W - gw$ gemessen. Dieser Wärmeunterschied, welchen Raoult die lokale Wärme nennt, mag im Folgenden mit L bezeichnet werden. Durch besondere Versuche maafs Raoult ausserdem noch die polarisations-elektromotorische Kraft, die im Voltameter während des Durchganges des Stromes entstand. Diese elektromotorische Kraft mag mit e und die elektromotorische Kraft eines Elements der Daniell'schen Säule mit d bezeichnet werden. Die Kette, welche angewandt wurde, bestand bei den verschiedenen Versuchen aus 2 bis 12 Daniell'schen Elementen. Die unten unter L angeführten Zahlen bezeichnen die Anzahl Wärmeeinheiten, die während der Auflösung von einem Aequivalent Wasserstoff oder Kupfer im Voltameter entwickelt wurden. Da es übrigens nicht

1) *Annales de chimie et de ph.* (4) T. 4, p. 411. Siehe auch T. 2, p. 317.

nothwendig seyn kann, die Anordnungen bei den Versuchen näher zu beschreiben, mag hier nur hinzugefügt werden, daß bei der Zersetzung des schwefelsauren Wassers die beiden Pole im Voltameter in den ersten beiden Versuchen (*A* und *B*) aus Platindrähten bestanden, dagegen bei dem dritten Versuche (*C*) nur der positive Pol aus Platin bestand, wogegen der negative aus einem dicken Kupferdraht gebildet wurde. Bei allen drei Versuchen mit der Kupferlösung bestand der positive Pol aus einem dicken Drahte von Platin und der negative aus einem solchen von Kupfer. Wie leicht zu ersehen ist, war nur das Voltameter in dem Calorimeter eingeschlossen und die Säulen standen außerhalb desselben.

Die erhaltenen Resultate waren folgende:

Bei der Zersetzung des Wassers

	$\frac{e}{d}$	<i>L</i>
<i>A</i>	2,04	+ 14898
<i>B</i>	1,75	+ 7596
<i>C</i>	2,16	+ 17626

Bei der Zersetzung des schwefelsauren Kupferoxyds

<i>A</i>	1,59	+ 7594
<i>B</i>	1,58	+ 7997
<i>C</i>	1,36	+ 2821.

Wie man hieraus ersieht, entsteht in beiden Fällen eine bedeutend größere Quantität Wärme als die galvanische, welche im Voltameter vom Durchgange des Stromes verursacht wird; und dies geschieht ungeachtet man in Folge der chemischen Zersetzung der Flüssigkeit vermuthen könnte, daß das Resultat eine Abkühlung seyn würde.

Raoult ist der Ansicht, daß die Ursache zur Erwärmung in diesem Falle darin zu suchen sey, daß im Voltameter secundäre chemische Processe vorkommen, welche mit dem Strome nichts zu thun haben. Nach seiner Vermuthung sind die Bestandtheile der Elektrolyte, welche die Elektroden bekleiden und die Polarisation verursachen,

leicht zersetzbar und verursachen bei ihrer Zersetzung eine Wärmeproduction, auf dieselbe Weise, wie es sich mit dem Wasserstoffsuperoxyd verhält. Die Zersetzung dieser Producte soll erst dann geschehen, nachdem sie die Elektroden verlassen und durch die Flüssigkeit aufzusteigen beginnen; in Folge dessen wird diese davon erwärmt, ohne daß der Strom irgend welchen Einfluß davon erleidet. Meiner Ansicht nach ist diese Erklärungsweise wenig befriedigend. Dagegen wird die Wärmeproduction in diesem Falle eine Nothwendigkeit, wenn man von der Vorstellungsweise No. 2 ausgeht.

Wenn ein Strom einen Elektromotor in derselben Richtung, wie dessen elektromotorische Kraft es fordert, durchläuft, so wird nach dieser Vorstellungsweise eine Wärmemenge verbraucht, die der elektromotorischen Kraft, multiplicirt mit der Stromstärke, proportional ist; geht aber der Strom in entgegengesetzter Richtung, so wird eine ebenso große Wärmemenge erzeugt. Wenn man also den Strom während so langer Zeit den Elektromotor durchlaufen läßt, daß ein Aequivalent des Elektrolytes zersetzt wird, so werden die verbrauchten oder erzeugten Wärmemengen der elektromotorischen Kraft proportional. Folglich entsteht im Voltameter eine Wärmequelle, weil die polarisations-elektromotorische Kraft in entgegengesetzter Richtung gegen den durchgehenden Strom wirkt. In dem Vorhergehenden ist erwähnt, daß die galvanische Wärmeentwicklung in einer geschlossenen Daniell'schen Säule, während daß ein Aequivalent Kupfer aufgelöst wird, 23900 Wärmeeinheiten ausmacht, und eben so viel Wärme muß nach No. 2 während derselben Zeit von der elektromotorischen Kraft der Säule verbraucht werden. Mit Hülfe dieser Angabe ist es leicht die Größe der erwähnten Wärmequelle bei den verschiedenen, von Raoult angestellten Versuchen zu berechnen: man braucht nämlich nur $\frac{e}{d}$ mit der letztgenannten Zahl zu multipliciren. Außerdem wird aber Wärme durch die chemische Zersetzung

in dem Voltameter consumirt. Nach Favre und Silbermann werden für jedes Aequivalent bei der Zersetzung des Wassers 34462 und bei der Zersetzung des erwähnten Kupfersalzes 29605 Wärmeeinheiten verbraucht (Raoult). Wenn man von der Wärmemenge, die die elektromotorische Gegenkraft hervorbringt, die letztgenannten, durch die Zersetzung verbrauchten Wärmemengen subtrahirt, so erhält man wirklich, wie die folgende Tabelle zeigt, die von Raoult beobachteten Werthe der Wärmeüberschüsse L .

Bei der Zersetzung des Wassers.

				L
A	$(2,04 \times 23900)$	$48756 - 34462 = +$	14294	
B	" "	$41825 - 34462 = +$	7363	
C	" "	$51624 - 34462 = +$	17162	

Bei der Zersetzung des schwefelsauren Kupferoxyds

A	$(1,59 \times 23900)$	$38001 - 29605 = +$	8396
B	" "	$37762 - 29605 = +$	8157
C	" "	$32504 - 29605 = +$	2899

Die berechneten Zahlen unterscheiden sich in der That mehr von den beobachteten, als daß man den Unterschied aus den bei Versuchen dieser Art vorkommenden unvermeidlichen Beobachtungsfehlern erklären kann. Hieraus geht hervor, daß man zur Erklärung der Wärmeerscheinungen, welche in dem Voltameter auftreten, durchaus nicht seine Zuflucht zu den secundären chemischen Processen, die darin stattfinden können, und die ihrer Beschaffenheit und Größe nach mehr oder minder unbekannt sind, zu nehmen braucht ¹⁾. Die theoretische An-

- 1) Um zu zeigen, daß das Auftreten der secundären chemischen Prozesse zur Erzeugung der Wärme in diesem Falle nothwendig sey, macht Raoult einen Schluß, den man auf folgende Art wiedergeben könnte. Wenn man das Voltameter in die Leitung einschaltet, wird dadurch die elektromotorische Kraft der Kette um e vermindert, und die ganze Leitung wird dadurch einer Wärmemenge beraubt, die $23900 \times \frac{e}{d}$ Wärmeeinheiten gleich ist. Diese Wärmemenge wird zum Hervorbringen der chemischen Zersetzung im Volta-

sicht, die oben unter No. 2 dargestellt ist, reicht vollkommen zur Erklärung dieser Erscheinungen hin.

5. Favre hat einige Versuche über die Wärmeentwicklung in dem Voltameter angestellt, die vollkommen das hier Angeführte bestätigen ¹⁾. In einem Quecksilber-Calorimeter No. 1, mit sieben Muffeln versehen, wurden in die fünf ersten Muffeln fünf gleiche Smee'sche Elemente und in die sechste Muffel ein aus einem Platindrahte bestehender Rheostat mit so großem Widerstande, daß der Widerstand der übrigen Theile der Leitung im Vergleich damit fast vernachlässigt werden konnte, eingeschlossen. Bei der Auflösung eines Aequivalents Zink in jedem Elemente zeigte das Calorimeter die in den fünf Elementen entwickelte chemische Wärmemenge k an. Daranach wiederholte man denselben Versuch, nur mit dem Unterschied, daß ein Voltameter in die siebente Muffel eingeschlossen wurde. Hierbei erhielt man die Wärmemenge $k - a$, wobei a , wie gleich gezeigt werden soll, die Wärmemenge, welche bei der chemischen Zersetzung des Elektrolyten im Voltameter verbraucht wurde, bezeichnet. Auf diese Weise fand Favre als Aequivalent für die chemische Zersetzung des Wassers 34204 und für die Zersetzung des schwefelsauren Kupferoxyds 26568 Wärmeeinheiten.

Darauf wurden folgende Versuche angestellt: Das Voltameter wurde aus dem Calorimeter No. 1 genommen und statt dessen in ein anderes Calorimeter No. 2 eingesetzt, während die Kette und der Rheostat in No. 1 zurückblieben. Man fand nun, daß der Calorimeter No. 1 bei der Elektrolyse des Wassers 54235 Wärmeeinheiten weniger als bei dem ersten Versuche angab, das heißt als die Kette und der Rheostat noch in No. 1 einge-

meter angewandt. Da aber die Wärmemenge, die hierzu verbraucht wird, geringer als die vorhergenannte ist, so muß der Unterschied durch das Auftreten der secundären chemischen Processe ersetzt werden.

1) *Compt. rend. T. 66, p. 252. Pogg. Ann. Bd. 135, S. 300 (1868).*

geschlossen waren, und kein Voltameter in die Leitung eingeschaltet war. Wenn das Voltameter die Kupferlösung enthielt, wurden 38530 Wärmeeinheiten weniger als beim ersten Versuche in demselben Calorimeter erhalten. Das Calorimeter No. 2 gab im ersteren Falle eine Erwärmung von 20335 und im letzteren eine von 12445 Wärmeeinheiten an.

Favre fragt hierbei: Was kann die Ursache davon seyn, daß man die bedeutende Wärmemenge, welche in der Kette verschwunden ist, in dem Calorimeter No. 2 wiederfindet? Diese Ursache kann, setzt er fort, sich nicht von dem physischen Widerstande des Voltameters herleiten; denn dieser ist so gering, daß er im Vergleich mit dem des Rheostats fast vernachlässigt werden kann. Nach seiner Ansicht hat man die Ursache darin zu suchen, daß die Körper (Sauerstoff, Wasserstoff etc.), welche an den chemischen Processen Theil nehmen, sich bald *in statu nascenti* und bald im gewöhnlichen Zustande befinden. Diese Erklärung scheint mir völlig unbefriedigend zu seyn. Wenn man auch annimmt, daß solche secundären chemischen Processe im Voltameter stattfinden, so können diese zwar eine Erwärmung des Voltamers verursachen, aber sie können unmöglich den großen Wärmeverlust, welcher in der Kette und im Rheostat stattfinden, erklären.

Wir wollen nun auf Favres Versuch die theoretische Vorstellungsweise No. 2 anwenden. Wir bezeichnen dabei die elektromotorische Kraft der Kette mit E , und die polarisations-elektromotorische Kraft im Voltameter mit e , und nehmen an, daß man den Widerstand im Voltameter mit dem Widerstand der Kette und des Rheostats zusammen vernachlässigen kann.

a) *Das Calorimeter No. 1, die Kette und den Rheostat einschließend, ohne Voltameter.*

Während in jedem Element ein Aequivalent Zink aufgelöst wird, entwickeln die chemischen Processe eine Wärmemenge, welche wir k nennen wollen. Die elektromo-

torische Kraft der Kette verbraucht dabei eine Wärmemenge, welche mit $23900 \frac{E}{d}$ gleich ist, worin d wie vorher die elektromotorische Kraft eines Daniell'schen Elements bedeutet. Die in der Kette und dem Rheostat erzeugte galvanische Wärmemenge ist $gw = \frac{M}{m} E$. Für das Daniell'sche Element hat man $23900 = \frac{M}{m} d$, woraus man $gw = 23900 \frac{E}{d}$ erhält. Legt man die Wirkung dieser drei Wärmequellen zusammen, so erhält man die chemische Wärmemenge k , die allein in diesem Falle den Ausschlag des Calorimeters bestimmt.

b) Das Calorimeter No. 1, die Kette, den Rheostat und das Voltameter einschließend.

Die Wärmemenge, welche zur chemischen Zersetzung im Voltameter verbraucht wird, mag a genannt werden. Die ganze chemische Wärmemenge ist nun also $k - a$. In der Kette wird die Wärmemenge $23900 \frac{E}{d}$ verbraucht, im Voltameter aber eine Wärmemenge $23900 \frac{e}{d}$ erzeugt, weil die polarisations-elektromotorische Kraft in entgegengesetzter Richtung gegen den Strom wirkt. Die in der Leitung entwickelte galvanische Wärmemenge ist gleich $\frac{E-e}{d} \times 23900$. Legt man die Wirkung aller dieser Wärmequellen zusammen, so erhält man die Summe $k - a$, welche das Calorimeter in diesem Falle angiebt.

c) Das Calorimeter No. 1, die Kette und den Rheostat und das Calorimeter No. 2 das Voltameter enthaltend.

In No. 1 wird eine chemische Wärmemenge $= k$ entwickelt, aber während derselben Zeit wird von der elektromotorischen Kraft eine Wärmemenge $= 23900 \frac{E}{d}$ verbraucht. Weil man annehmen kann, daß der ganze Widerstand in No. 1 eingeschlossen ist, so wird dort eine galvanische Wärmemenge $= \frac{E-e}{d} \times 23900$ entwickelt. Die Summe der Wir-

kungen dieser drei Wärmequellen wird $k = 23900 \frac{e}{d}$. Vergleicht man diese Wärmemenge mit der, welche man im ersten Fall *a*) erhielt, so zeigt sich, daß das Calorimeter No. 1 dadurch, daß das Voltameter eingeschaltet wurde, ohne seine Wärme an dasselbe Calorimeter abgeben zu können, einen Wärmeverlust $= 23900 \frac{e}{d}$ erlitten hat.

In No. 2 entsteht dadurch eine Wärmequelle, daß die polarisations-elektromotorische Kraft in entgegengesetzter Richtung gegen den Strom wirkt. Diese Wärmeproduction ist gleich $23900 \frac{e}{d}$ Wärmeeinheiten, d. h. gleich dem Wärmeverlust, den das Calorimeter No. 1 erleidet. Durch die chemische Zersetzung wird aber die Wärmemenge *a* verbraucht. Die Wärmeveränderung im Calorimeter No. 2 wird also $23900 \frac{e}{d} - a$.

Bei Favre's Versuch zeigte sich, daß der Wärmeverlust, $23900 \frac{e}{d}$, im Calorimeter No. 1, da das Voltameter Wasser enthält, 54235 Wärmeeinheiten betrug. Der Wärmeverbrauch *a* bei der Zersetzung des Wassers betrug 34204. Der Unterschied zwischen diesen beiden Zahlen wird 20031. Das Calorimeter No. 2 gab diesen Unterschied, wie oben erwähnt, zu 20335 Wärmeeinheiten an.

Da das Voltameter die Kupferlösung enthielt, machte, nach dem Favre'schen Versuche, der Wärmeverlust im Calorimeter No. 1, 38580 Wärmeeinheiten aus. Der Wärmeverbrauch bei der Zersetzung des Kupfersalzes betrug nach dem Versuche 26568. Der Unterschied zwischen beiden Zahlen wird also in diesem Falle 11962 Wärmeeinheiten. Das Calorimeter No. 2 hätte folglich eine Production von 11962 Wärmeeinheiten zeigen müssen. Die directe Ablesung gab aber 12445. Der Unterschied zwischen Berechnung und Beobachtung ist jedoch nicht größer, als daß man ihn den unvermeidlichen Beobachtungsfehlern zuschreiben kann. Eine Ursache davon, daß das Voltameter

No. 2 in beiden Fällen eine etwas höhere Wärmeproduction als die Berechnung es fordert, angab, liegt in dem Umstande, daß bei der Berechnung der Widerstand des Voltameters gleich Null gesetzt worden ist, was nicht völlig richtig seyn kann. Es war also wirklich im Voltameter eine kleine Wärmequelle vorhanden, die nicht in die Berechnung aufgenommen wurde, nämlich die galvanische Wärmeentwicklung, und hiervon leitet sich ohne Zweifel der angeführte kleine Unterschied hauptsächlich her. Das Calorimeter No. 2 mußte folglich, wie es in der That auch der Fall war, eine etwas größere Wärmeentwicklung angeben; und man kann daher mit vollem Recht behaupten, daß Theorie und Erfahrung innerhalb der Gränzen der Beobachtungsfehler genau mit einander übereinstimmen.

6. W. Thomson und später Bosscha haben den folgenden Versuch angestellt¹⁾. Zwei gleiche Voltameter werden mit derselben Quantität von schwefelsaurem Wasser gefüllt und dann nach einander in die Leitung einer starken galvanischen Kette eingeschaltet. Die Elektroden in dem einen Voltameter bestanden beide aus Platin, in dem andern aber war nur die positive Elektrode von diesem Metalle, wogegen die negative aus amalgamirtem Zink bestand. Obgleich derselbe Strom die beiden Voltameter durchlief und folglich eine gleiche chemische Zersetzung in beiden stattfand, so stieg doch die Temperatur in dem Voltameter, welches Zink zur negativen Elektrode hatte, viel schneller als im andern. Bosscha ist der Ansicht, daß die ungleiche Temperaturerhöhung in den beiden Voltametern dadurch verursacht werde, daß das Vermögen des Zinks den Wasserstoff aus dem activen in den gewöhnlichen Zustand überzuführen von demjenigen verschieden ist, welches das Platin in dieser Hinsicht besitzt.

Ich habe diesen Versuch wiederholt und dasselbe Resultat erhalten. Mit der Anwendung der Vorstellungsweise No. 2 ist es leicht die Ursache der verschiedenen Temperaturerhöhungen zu finden. In beiden Voltametern be-

1) Pogg. Ann. Bd. 103, S. 487.

findet sich eine elektromotorische Kraft, welche in entgegengesetzter Richtung gegen den Strom der Kette wirkt. In dem Voltameter, dessen beide Elektroden aus Platin bestehen, wird diese Kraft ausschließlich von der Polarisation des Wasserstoffes und Sauerstoffes verursacht. In dem andern Voltameter scheidet sich auch Sauerstoff auf das Platin und Wasserstoff auf den Zink aus; aber aufer der Polarisation, die hieraus entsteht, wirkt dieses Voltameter überdies als eine Säule in entgegengesetzter Richtung gegen den Strom. Dafs das Platin-Zinkgefäfs eine gröfsere Gegenkraft als das andere Gefäfs entwickelt, davon kann man sich leicht überzeugen, indem man erst das eine Gefäfs in die Stromleitung einschaltet und dann dieses wieder herausnimmt und statt dessen das andere hineinsetzt. Man findet dann, dafs der Strom der Kette bedeutend mehr durch das Platin-Zinkgefäfs als durch das andere geschwächt wird. Die Wärmemenge, welche dadurch entsteht, dafs der Strom in entgegengesetzter Richtung gegen die in den beiden Voltametern wirkenden elektromotorischen Kräfte läuft, mufs deshalb im Platin-Zinkgefäfs gröfser als im andern werden.

Aus dem, was hier angeführt worden ist, geht hervor, dafs die Wärmeerscheinungen sowohl in der Säule wie im Voltameter sich auf eine einfache Weise nach der Vorstellungsart No. 2 erklären lassen, ohne dafs man wie in No. 1 Ursachen zu Hülfe zu nehmen braucht, deren Wirkungen der Gröfse nach nicht direct bestimmt werden können, und welche auferdem bei näherer Prüfung zeigen, dafs sie zu Resultaten führen, die mit einander im Widerspruch stehen. Wir hätten noch fortfahren können mehrere Berechnungen und Vergleiche dieser Art mitzutheilen, wenn nur die Aufsätze, die die Resultate der in fraglicher Hinsicht angestellten Versuche mittheilen, dazu erforderliche Angaben enthalten hätten. Was wir aus älteren Versuchen mitgetheilt haben, dürfte jedoch für den vorliegenden Zweck genügend seyn.

7. Durch den folgenden von mir angestellten Versuch

erhält man einen unzweideutigen Beweis davon, daß Wärme entwickelt wird, wenn der Strom einen Elektromotor in entgegengesetzter Richtung gegen die wirkende elektromotorische Kraft durchläuft.

Zwei gleiche Proberöhren von Glas (*A* und *B*) wurden mit demselben Volumen von schwefelsäurehaltigem Wasser gefüllt, und in jede dieser Röhren wurden zwei Platindrähte und ein Thermometer eingetaucht. Alle vier Drähte waren von demselben Stück abgeschnitten; und die Thermometer waren auch einander gleich. Die Drähte und die Thermometer gingen durch die Korke, mit welchen die Röhren geschlossen waren, und erhielten dadurch eine während des Versuches ungestörte Lage. Der eine Platindraht in der Röhre *A* wurde mit dem einen Pol einer Bunsen'schen Kette von vier bis sechs Elementen verbunden. Der andere Platindraht in derselben Röhre wurde mit der Axe des von mir in einem vorhergehenden Aufsatz beschriebenen Umschalters in Verbindung gebracht. Der Hauptbestandtheil dieses Umschalters besteht in einer kreisrunden Scheibe, auf deren Umkreis zwei Messingfedern schleifen. Wenn die eine dieser Messingfedern mit dem einen und die andere mit dem anderen Ende eines Leiters verbunden sind, so ändert der Strom in dieser Leitung unaufhörlich seine Richtung, so bald die Scheibe in Rotation versetzt wird¹⁾. Ein Leitungsdraht verband die eine Schleiffeder des Umschalters mit dem einen Platindrahte in der Röhre *B*; von dem andern Platindrahte in derselben Röhre ging ein anderer Leitungsdraht zur Schleiffeder, und schließlich war auch der zweite Pol der Kette mit dem Umschalter verbunden. Wenn nun die Scheibe des Umschalters herumgedreht wurde, so änderten die Ströme, welche durch die Flüssigkeit der Röhre *B* gingen, unaufhörlich ihre Richtung. Wenn die Scheibe einmal in der Secunde herumgedreht wurde, war die Anzahl der Stromwechsel 24 in derselben Zeit. Dieselben Ströme gingen auch durch die Röhre *A*, aber hier hatten

1) Pogg. Ann. Bd. 156, S. 251.

sie alle dieselbe Richtung. Die Ströme, welche die beiden Röhren durchliefen, waren also an Zahl, Stärke und Dauer vollkommen gleich; der einzige Unterschied bestand darin, daß in der Röhre *A* alle in derselben Richtung liefen, wogegen in der Röhre *B* ein nachfolgender Strom durch den Umschalter eine entgegengesetzte Richtung gegen den nächst vorhergehenden erhielt. In der Röhre *B* entstand auf diese Weise keine merkbare Polarisation auf den Platindrähten. Wenn der Strom der Kette nicht allzu stark war, so merkte man in der Röhre *B* keine Gasentwicklung, war die Stromstärke dagegen sehr groß, so wurde zwar in *B* eine Gasentwicklung wahrgenommen, aber diese war immer viel schwächer als die, welche in der Röhre *A* stattfand. In den beiden Röhren brachte der Strom dieselbe chemische Zersetzung hervor, aber in der Röhre *B* vereinigten sich die ausgeschiedenen Gase zum größten Theil wieder zu Wasser, wogegen in der Röhre *A* keine solche Wiedervereinigung stattfand. Es folgt hieraus, daß die chemische Zersetzung eine größere Abkühlung der Flüssigkeit in *A* als in *B* verursachen mußte. Die galvanische Erwärmung, welche von dem Durchgange des Stromes verursacht wurde, mußte dagegen in den beiden Röhren gleich seyn, weil der Widerstand und die Stromstärke in beiden dieselben waren; denn der Umstand, daß die Poldrähte in der Röhre *A* mit einer dünnen Gaslage überzogen waren, konnte keinen merkbaren Einfluß auf den Widerstand ausüben. In Folge dessen hatte man einigen Grund zu vermuthen, daß die Temperaturerhöhung in der Röhre *A* geringer als in der Röhre *B* ausfallen würde; aber das Gegentheil wurde beobachtet. Die Temperatur stieg in der Röhre *A* viel schneller als in der Röhre *B*, und dieses blieb immer der Fall, wenn die Röhren vertauscht, oder der Versuch im Uebrigen verändert wurde. Der Unterschied zwischen beiden Thermometern nahm mit der Stromstärke zu. Um einen Begriff von der Größe dieses Unterschiedes zu geben, mag hier hinzugefügt werden, daß bei einem Versuche, bei welchem

sechs Bunsen'sche Elemente angewandt wurden, die Temperatur binnen fünf Minuten in der Röhre *B* von 15 auf 26, in der Röhre *A* von 16 auf 30 Grade stieg. Der Temperaturunterschied betrug also in diesem Falle vier Grade.

Die Ursache der größeren Wärmeentwicklung in der Röhre *A* kann unmöglich eine andere seyn als die, daß sich in dieser Richtung eine elektromotorische Kraft befand, welche in entgegengesetzter Richtung gegen den Strom der Kette wirkte, während in der Röhre *B* dagegen der unaufhörliche Wechsel der Ströme das Aufkommen einer solchen Kette verhinderte.

Durch das Vorhergehende ist der Satz bewiesen, daß, wenn ein galvanischer Strom einen Elektromotor in derselben Richtung durchläuft, in welcher die elektromotorische Kraft wirkt, eine Wärmemenge verbraucht wird, welche der elektromotorischen Kraft, multiplicirt mit der Stromstärke, proportional ist, und daß, wenn der Strom eine entgegengesetzte Richtung hat, eine eben so große Wärmemenge erzeugt wird.

Die über die Wärmeercheinungen in den hydro-elektrischen Säulen und deren Leitungen angestellten experimentellen Versuche haben folglich zu dem Resultate geführt, daß diese elektromotorischen Kräfte Wärme verbrauchen, um den Strom zu bilden. Sie sind also in dieser Hinsicht den thermo-elektromotorischen Kräften ähnlich, welche ebenfalls zur Strombildung Wärme verbrauchen. Auf dieselbe Weise verhält es sich auch mit derjenigen inductions-elektromotorischen Kraft, welche dadurch entsteht, daß die Intensität des inducirenden Stromes zu- oder abnimmt. Es ist durch experimentelle Versuche bewiesen, daß durch die Induction dieser Art in der inducirenden Strombahn ein Wärmeverlust entsteht, welcher ebenso groß ist wie die Wärmeerzeugung, die der Inductionsstrom in seiner Bahn hervorbringt¹⁾. Geschieht dagegen die Induction auf die Weise, daß ein inducirender

1) Pogg. Ann. Bd. 123, S. 193.

Strom von constanter Stärke der Inductionsbahn genähert oder von derselben entfernt wird, so wird die zu der Annäherung oder Entfernung angewandte mechanische Arbeit zur Strombildung verbraucht. Was schliesslich die elektromotorische Kraft betrifft, die sich in dem elektrischen Entladungsfunken vorfindet, so wird dabei ein Theil der lebendigen Kraft, welche im Entladungsschlage enthalten ist, und welche der bewegten Masse, multiplicirt mit dem Quadrate der Geschwindigkeit, proportional ist, auf eine grössere Masse mit geringerer Geschwindigkeit übergeführt¹⁾).

In einem vorhergehenden Aufsatz habe ich gezeigt, dass die Gesetze der galvanischen Induction theoretisch deducirt werden können, wenn man von dem Satze ausgeht, dass die elektromotorische Kraft zur Strombildung Wärme verbraucht²⁾). Auch in dem Falle, dass der Strom eine äussere Arbeit verrichtet, hat also dieser Satz sich als richtig erwiesen.

§. 2.

8. Aus dem, was im vorhergehenden Paragraph angeführt worden, folgt, dass man nicht ohne willkürliche Annahmen nachweisen kann, dass die Wärme, welche die chemischen Processe in einer hydroelektrischen Säule entwickeln, ein Maass für die elektromotorische Kraft abgibt. Man ist deshalb, meiner Meinung nach, nicht zu der Behauptung berechtigt, dass die chemischen und elektromotorischen Kräfte in unmittelbarem Zusammenhange mit einander stehen. Dagegen können die erhaltenen Versuchsergebnisse sehr leicht erklärt werden, wenn man annimmt, dass die elektromotorische Kraft der Säule Wärme zur Strombildung verbraucht. Die einzige Einwendung von Bedeutung, welche gegen die Gültigkeit der Contacttheorie früher hervorgehoben worden, bestand darin, dass es sich nicht zeigen liess, woraus der galvanische Strom gebildet wurde; denn aus Nichts konnte er natürlich nicht erzeugt werden.

1) Pogg. Ann. Bd. 139, S. 355.

2) Ibidem Bd. 157, S. 102.

Diese Einwendung verliert aber ihre Gültigkeit, sobald es sich beweisen läßt, daß die Strombildung auf Kosten der Wärme hervorgebracht wird. Dieses darf jedoch nicht dahin gedeutet werden, als ob die contact-elektromotorische Kraft durchaus nicht von der chemischen Verwandtschaft zwischen den Stoffen, die mit einander in Berührung sind, abhängig seyn könnte.

Da man, um die Wärmeerscheinungen in der hydro-elektrischen Säule zu erklären, zu der Annahme gezwungen wird, daß die in derselben befindliche elektromotorische Kraft Wärme verbraucht, wenn ein Strom in derselben Richtung, in welcher die Kraft wirkt, hindurchläuft, dagegen aber Wärme erzeugt, wenn der Strom die entgegengesetzte Richtung hat; so muß man auch zugeben, daß dasselbe auf der Contactfläche zwischen zwei metallischen Leitern, wo sich auch eine elektromotorische Kraft vorfindet, geschehen muß; und daß also die von mir gegebene Erklärung der Peltier'schen Erscheinungen die einzig richtige seyn kann¹⁾. Ich will mich deshalb bei den Einwendungen, die gegen die Richtigkeit dieser Erklärung erhoben wurden, nicht weiter aufhalten.

Im Zusammenhange mit dieser Erklärung habe ich zu beweisen gesucht, daß die thermo-elektrische Kraft dadurch entsteht, daß die contact-elektromotorische Kraft von der Temperatur abhängig ist²⁾. In Folge der von Hrn. Clausius angeführten Gründe³⁾ hat jedoch diese meine Ansicht nicht allgemeine Anerkennung gefunden. Ich will mir deshalb erlauben, die Beweisführung des Hrn. Clausius hier einer kurzen Prüfung zu unterwerfen.

9. In Bezug auf die Entstehung der thermo-elektrischen Ströme, äußert Clausius in der citirten Abhandlung, daß es höchst unwahrscheinlich sey, daß die Anziehung der materiellen Molecüle gegen die Elektrizität

1) *Oefversigt af Vetenskaps Ak. Förh.* 1869, *Vet. Ak. Handl. Bd. 9*, No. 14. *Pogg. Ann. Bd. 137* und 143.

2) *Ibid.*

3) *Pogg. Ann. Bd. 90.*

sich mit der Temperatur ändern sollte; und wenn dies nicht der Fall, würde die Wärmevertheilung auf die Elektricitätsvertheilung gar keinen Einfluß haben. Wenn man aber auch zugeben will, fährt Clausius fort, daß die Anziehung der Materie gegen die Elektricität wirklich von der Temperatur abhängig ist, so kann ebenfalls kein thermo-elektrischer Strom dadurch entstehen. Wenn nämlich die materiellen Molecüle bei verschiedenen Temperaturen eine verschiedene Anziehung gegen die Elektricität besäßen, so würden verschieden warme Theile desselben Leiters sich als Leiter verschiedener Stoffe bei derselben Temperatur verhalten. Das will mit anderen Worten sagen, daß z. B. ein aus zwei verschiedenen Metallen bestehender thermo-elektrischer Ring, dessen beide Löthstellen verschiedene Temperatur haben, sich ebenso verhalten würde, wie ein aus mehreren verschiedenen Metallen bestehender Ring, dessen alle Contactstellen gleich warm wären. Ein solcher Ring giebt aber bekanntlich keinen Strom, weil die in derselben befindlichen elektromotorischen Kräfte ihre Wirkungen gegenseitig aufheben.

Ich, meines Theils, kann dieser Behauptung des Hrn. Clausius nicht beistimmen; im Gegentheil spricht, meiner Ueberzeugung nach, alles dafür, daß die Anziehung der materiellen Molecüle gegen die elektrischen mit der Temperatur verändert wird, und daß ein Leiter, dessen einer Theil wärmer als der andere ist, sich nicht ebenso verhält wie ein Leiter, der aus zwei Metallen, welche in chemischer Hinsicht verschieden sind, aber dieselbe Temperatur haben, zusammengesetzt ist. Hiefür mag folgender Grund angeführt werden.

Wir werden uns vorstellen, daß zwei verschiedene Leiter *M* und *N* mit einander in Berührung seyen, und daß *M* auf ein elektrisches Molecül *m* eine größere Anziehung als *N* ausübe. Hier mag im Vorbeigehenden bemerkt werden, daß die Anziehung, welche im Körper auf ein in seiner unmittelbaren Nähe belegenes elektrisches Molecül des Körpers ausübt, nicht nur von der Beschaffen-

heit des Körpers, sondern auch von deren gegenseitige Lage und Entfernung abhängen muß. Wir wollen nun annehmen, daß das Molecül m auf derselben Seite der Berührungsfläche wie N und in der Entfernung r von derselben Fläche belegen sey, und daß r nicht größer sey als die Entfernung, in welcher die molecularen Kräfte wirken können. Es ist dann einleuchtend, daß die Anziehungskraft, welche das Molecül m nach der Berührungsfläche zu führen sucht, wächst, wenn die Entfernung von dieser Fläche abnimmt; die Kraft erreicht ihr Maximum, wenn m sich auf der Berührungsfläche selbst befindet, nimmt aber wieder ab, sobald m davon entfernt wird und in M eindringt. Schließlich wird die Kraft unmerklich, wenn das Molecül m so weit in M eingedrungen ist, daß die Entfernung von der Berührungsfläche die Größe des Wirkungsradius der molecularen Anziehungskräfte erreicht. Uebrigens muß das Gesetz, nach welchem die Anziehung zunimmt, wenn m sich in N befindet und sich der Berührungsfläche nähert, dem Gesetze gleich seyn, nach welchem die Anziehung abnimmt, wenn m sich in M befindet und sich von der genannten Fläche entfernt. Die Wirkung der Anziehung, welche in der Zeit $2t_0$ das Molecül m der Berührungsfläche zu nähern strebt, kann dann mit $\frac{2^a t_0}{r^n}$ ausgedrückt werden, worin n die Potenz bezeichnet, nach welcher die Anziehung abnimmt, wenn die Entfernung größer wird, und a eine Constante ist. Der Ausdruck $\frac{2^a t_0}{r^n}$ bezeichnet den Zuwachs der Bewegungsquantität, den das Molecül m erhalten würde, wenn es frei wäre und sich bewegen könnte, und wenn eine bestimmte unveränderliche Kraft $\frac{a}{r^n}$ während der Zeit $2t_0$ auf dasselbe einwirkte. Wenn wir uns nun vorstellen, daß das Molecül m in der Entfernung $r - \varrho$ von der Berührungsfläche belegen wäre, so würde diese Anziehung während der Zeit t_0 durch $\frac{a t_0}{(r - \varrho)^n}$, und in der Entfernung $r + \varrho$ während einer eben so langen Zeit durch $\frac{a t_0}{(r + \varrho)^n}$ ausgedrückt werden.

Wenn also das Molecül m erst während der Zeit t_0 sich in der Entfernung $r - \varrho$ und danach während ebenso langer Zeit in der Entfernung $r + \varrho$ befände, so hätte dasselbe Molecül während der ganzen Zeit einen Zusatz seiner Bewegungsquantität erhalten, welcher gleich wäre mit

$$\frac{at_0}{(r - \varrho)^n} + \frac{at_0}{(r + \varrho)^n} = \frac{2at_0}{r^n} + \frac{n(n+1)}{r^n + 2} at_0 \varrho^2;$$

wo höhere Potenzen von ϱ zu vernachlässigen sind, weil angenommen wird, daß ϱ außerordentlich klein sey. Man erhält also hieraus, daß die Anziehung, die während der Zeit $2t_0$ das Molecül m der Berührungsfläche zu nähern sucht, größer ist, wenn dasselbe Molecül während der einen Hälfte der Zeit sich in der Entfernung $r - \varrho$ und während der andern Hälfte in der Entfernung $r + \sigma$, als wenn dasselbe sich während der ganzen Zeit in der Entfernung r befindet. Wenn nun das Molecül m in der Zeit $2t_0$ um seine ursprüngliche Gleichgewichtslage eine geschlossene Bahn beschreibt, welche von einer Ebene, die durch die Gleichgewichtslage des Molecüls geht und der Berührungsfläche zwischen M und N parallel ist, in zwei gleiche Hälften geschnitten wird, so ist die Veränderung der Entfernung der Berührungsfläche oder ϱ eine Function der Zeit t , und für entsprechende Punkte in jeder Hälfte der Bahn gleich groß, obgleich mit entgegengesetztem Zeichen. Der Zuwachs der Bewegungsquantität, welcher *in Folge der Bewegung* des Molecüls m um seine Gleichgewichtslage entsteht, kann dann durch

$$\frac{n(n+1)}{r^n + 2} a \int_{t=0}^{t=t_0} \varrho^2 dt$$

ausgedrückt werden.

Wenn das Molecül m in derselben Zeit, $2t_0$, um die Gleichgewichtslage eine mit der vorigen gleichförmige Bahn beschreibt, jedoch mit einer tangentialen Geschwindigkeit, die in jedem Punkt p Mal größer als vorher ist, so ist die Entfernung von der Gleichgewichtslage in jedem Punkt auch p Mal größer als in dem entsprechenden

Punkt der vorigen Bahn; aber die Veränderungen in der Entfernung des Molecüles von der Berührungsfläche werden dann auch p Mal gröfser als vorher und können deshalb durch $p\rho$ ausgedrückt werden. Der Zuwachs der Bewegungsquantität, der durch die Bewegung des Molecüles um seine Gleichgewichtslage entsteht, wird folglich in diesem Falle:

$$\frac{n(n+1)}{r^{n+2}} ap^2 \int_{t=0}^{t=t_0} \rho^2 dt$$

Der fragliche Zuwachs der ganzen Bewegungsquantität (A), welchen das Molecül m erhält, während dafs es in derselben gegebenen Zeit gleichförmige Bahnen mit verschiedener Geschwindigkeit um seine Gleichgewichtslage beschreibt, kann also, wenn B und C Constanten bezeichnen, durch

$$A = \frac{1}{r^n} \left(B + C \frac{p^2}{r^2} \right)$$

ausgedrückt werden.

Was hier angeführt worden ist, kann natürlich auf jedes beliebige Molecül, das sich der Berührungsfläche nahe genug befindet, angewandt werden.

Wir nehmen nun an, dafs das elektrische Fluidum aus dem Lichtäther bestehe, und dafs die Wärme eines Körpers, wenigstens zu einem gegebenen Theile, durch die Schwingungen der Aethermolecüle um ihre Gleichgewichtslagen verursacht werde¹⁾. Die Wärmemenge, welche der Körper enthält, wird dann durch die Summe der lebendigen Kraft der Molecüle bestimmt, und seine Temperatur, von dem absoluten Nullpunkt gerechnet, kann als dieser

- 1) Die Wärme, welche ein Körper besitzt, wird ohne Zweifel zum Theil auch durch die Schwingungen der eigenen Molecüle des Körpers verursacht. Die Veränderung der Anziehung, welche durch die lebendige Kraft der materiellen Molecüle entsteht, braucht man, wie leicht zu ersehen ist, jedoch nicht in Betracht zu ziehen, weil die Wirkung dieser Veränderung, wenn von einem thermo-elektrischen Ringe die Rede ist, für den ganzen Ring gleich Null wird.

Summe proportional berechnet werden; denn die Abweichung, die hiervon stattfinden kann, wirkt nicht auf das erzielte Resultat ein. Wenn der Körper bei gewöhnlicher Temperatur eine unbedeutende Erhöhung seines Wärmegrades erhält z. B. von 16 bis 20 Graden, so hat man keine physikalischen Gründe für die Annahme, daß die Schwingungszeit der Molecüle dadurch verändert werde, im Gegentheil muß diese Zeit unverändert bleiben, weil die Elasticitätskräfte, von welchen die Bewegung und die Schwingungszeit abhängig sind, keine merkbare Veränderung dadurch erleiden können. Dagegen sind die Amplituden der Molecüle durch die kleine Temperaturerhöhung vergrößert worden, während die Bahn übrigens mit der bei der niedrigen Temperatur gleichförmig verbleibt. Die Schwingungsbahnen der Aethermolecüle erfüllen auch die gestellte Bedingung, daß sie von einer Ebene, die durch die Gleichgewichtslage der Molecüle geht, und der Berührungsfläche zwischen M und N parallel ist, in zwei gleiche Hälften geteilt werden. Ist dagegen der Temperaturzuschuss groß, so zeigt die Erfahrung, daß nicht nur die Schwingungszeit der Molecüle abnimmt, sondern auch, daß die Molecüle des Körpers ihre Lagen verändern und sich von einander entfernen. Man kann also nur für kleine Temperaturzuschüsse die obenstehende Schlußfolge zur Berechnung der Anziehungsveränderung anwenden. Es ergibt sich von selbst, daß p^2 der lebendigen Kraft der Aethermolecüle proportional ist, und daß also, wenn T die absolute Temperatur des Körpers bezeichnet, man $p^2 = fT$ schreiben kann, wo f eine Constante bedeutet. Wenn A_0 die Größe der Anziehung bei der Temperatur T_0 und A_1 bei der etwas höheren Temperatur T_1 ist, so erhält man:

$$A_1 - A_0 = D(T_1 - T_0);$$

wobei D eine Constante bezeichnet, welche, außer von andern Factoren, auch von dem Unterschiede der Anziehung, welche M und N auf dasselbe elektrische Molecül ausüben, abhängig ist.

Wenn die Berührungsfläche bei gewöhnlicher Temperatur eine kleine Erhöhung ihres Wärmegrades erhält, so wachsen also die Anziehungskräfte, welche das elektrische Fluidum zu dem Leiter, der die stärkste Anziehung ausübt, zu führen sucht, und dieser Zuwachs der Anziehung muß dem Temperaturzuschuß, wenn dieser nicht zu groß ist, annäherungsweise proportional seyn.

Wir wollen uns nun denken, daß z. B. der Leiter M in zwei Theile M_i und M_{ii} getheilt sey, von welchen M_i eine höhere Temperatur als M_{ii} habe, jedoch so, daß dieser Temperaturüberschuß so geringe sey, daß die materiellen Molecüle im Theile M_i deshalb ihre gegenseitige Lage und Entfernungen nicht merkbar verändern. Der Theil M_i unterscheidet sich also von M_{ii} nur darin, daß die Molecüle des ersteren in stärkeren Schwingungen als die des letzteren begriffen sind, aber dieser Umstand braucht nicht in Betracht genommen zu werden, weil oben schon bemerkt worden, die Wirkung hiervon für den thermo-elektrischen Ring im Ganzen gleich Null wird. Die in die vorhergehende Formel eingehende Constante D ist in diesem Falle gleich Null, und foglich erhält man für die Berührung zwischen dem wärmeren und dem kälteren Theile von M , daß $A_i - A_o = 0$.

Ist der Temperaturüberschuß, welchen M_i besitzt, gering, so verhalten sich also M_i und M_{ii} hinsichtlich ihrer Anziehung gegen ein elektrisches Molecül durchaus nicht als zwei verschiedene Metalle. Die verschiedene Temperaturvertheilung in einem und demselben Leiter vermag foglich nicht die elektrische Flüssigkeit in Bewegung zu setzen. Sollte dagegen M_i eine so bedeutend höhere Temperatur als M_{ii} haben, daß dessen Molecüle dadurch ihre Gleichgewichtslagen und gegenseitigen Entfernungen merkbar verändern, so kann das Verhältniß sich anders gestalten. Es kann dann geschehen, daß die Anziehung, welche M_i auf ein in der Nähe der Berührungsfläche belegenes elektrisches Molecül ausübt, nicht mehr ebenso groß ist wie die Anziehung, welche von M_{ii} ausgeht, und daß also der Theil M_i

hinsichtlich seiner Anziehung gegen ein elektrisches Molecül gewissermaßen sich so verhält, als wäre er von einem andern Stoffe als M_{11} .

In einem aus zwei verschiedenen Metallen M und N bestehenden thermo-elektrischen Ringe, dessen eine Löthstelle eine unbedeutend höhere Temperatur als die andere besitzt, muß also ein thermo-elektrischer Strom entstehen, dessen Stärke dem Temperaturunterschiede annäherungsweise proportional ist, welches Resultat bekanntlich mit der Erfahrung übereinstimmt.

Wenn die eine Löthstelle eine bedeutend höhere Temperatur als die andere erhält, so wird die lebendige Kraft der Aethermolecüle, die sich an der Löthstelle befinden, im Verhältniß dazu vergrößert. Dies kann nun dadurch geschehen, daß die Schwingungszeit abnimmt, während die Amplituden sich unverändert halten, oder sogar kleiner als vorher werden. Wenn das Letztgenannte stattfindet, so wird die Wirkung der Anziehungskraft, welche die elektrischen Molecüle von N nach M zu führen sucht, bei der höheren Temperatur geringer als bei der niedrigen, und in dem thermo-elektrischen Ringe entsteht deshalb ein Strom, der in entgegengesetzter Richtung gegen denjenigen Strom läuft, welcher durch einen kleineren Temperaturunterschied zwischen den beiden Löthstellen erzeugt wird. Hierin kann man die Ursache zu der bekannten Veränderung der Stromesrichtung sehen, welche mehrere Metallcombinationen bei großem Temperaturunterschied zwischen den Löthstellen zeigen¹⁾.

- 1) In Folge der Behauptung des Hrn. Clausius, daß die thermo-elektromotorische Kraft nicht dadurch entstehen könne, daß die contact-elektromotorische Kraft sich mit der Temperatur verändert, hat F. Kohlrausch (Pogg. Ann. Bd. 156) die Hypothese aufgestellt, daß diese Kräfte mit einander in keiner Verbindung stehen, sondern daß vielmehr die thermo-elektromotorische Kraft durch den Wärmestrom von der wärmeren zur kälteren Berührungsstelle verursacht werde und diesem Wärmestrom proportional sey. Hr. Kohlrausch hat jedoch nicht die physische Nothwendigkeit, oder die Möglichkeit einer solchen Verbindung zwischen diesen Erscheinungen dargelegt.

Nimmt man also an, daß die elektrische Flüssigkeit aus dem Lichtäther bestehe, so kann es als bewiesen angesehen werden, daß die contact-elektromotorische Kraft sich mit der Temperatur verändern muß; ein Verhältniß, das außerdem nach meiner Ansicht von Le Roux auf praktischem Wege dargelegt worden ist¹⁾.

Stockholm, den 3. Juni 1876.

V. *Elektromagnetische Eigenschaften ungeschlossener elektrischer Ströme; von N. Schiller.*

(Auszug aus den Annalen d. Universität zu Kiew 1876, No. 2);
vom Hrn. Verf. mitgetheilt.)

Als Grundsatz aller durch Erfahrung festgestellten Folgerungen der Elektrodynamik gilt die von Ampère herrührende Regel, dergemäß die elektromagnetischen Wechselwirkungen geschlossener Ströme durch äquivalente Wechselwirkungen gewisser magnetischer Oberflächen ersetzt werden können. Die letzten seyen durch die Conture der Ströme begränzt, und haben auf jeder Flächeneinheit ein der entsprechenden Stromstärke proportionales magnetisches Moment. Sobald man aber aus diesem *nur für geschlossene Ströme* geltenden Gesetze auch Schlüsse für Wechselwirkungen einzelner Stromelemente ziehen will, so wird man zur Annahme einiger Hypothesen genöthigt, welche noch experimenteller Prüfung bedürfen.

Die Summirung der Elementarwirkungen der magnetischen Oberflächenelemente, welche nach der Ampère'schen Regel durch die Conture geschlossener Ströme gezogen werden, wird analytisch auf die Summirung gewisser Quantitäten über die Linienelemente der Conture

1) *Annales de chimie et de physiques* (4) T. 10.