2. *Thermoelemente aus Amalgamen und Electrolyten; von Aug. Hagenbach.*

In einer früheren Arbeit¹⁾ hatte ich Mittheilung gemacht über Thermoelemente von Metallen und Electrolyten und zwar über die Abhängigkeit der Thermokraft von concentrirten und mässig concentrirten Lösungen. Die meisten Messungen geschahen mit Elementen mit nicht umkehrbaren Electroden. Theoretisch von Bedeutung sind nun diejenigen Thermoketten, in welchen in der Lösung das Electrodenmetall als Kation vorhanden ist, da sich nach Nernst²⁾ die Differenzen der Thermokräfte zweier solcher Elemente mit verschiedenen concentrirten Lösungen berechnen lassen.

Für Electroden zweiter Gattung sind von Hrn. Nernst auch Messungen angestellt worden, wie z. B. mit einem Element $\text{Hg}|\text{HgCl}|\text{HCl}|\text{HgCl}|\text{Hg}$, und seine experimentellen Resultate bestätigen zweifellos seine Theorie.

Ich beabsichtigte nun, die Theorie auch für Electroden erster Gattung experimentell zu prüfen, da die wenigen Messungen, die ich in der früheren Arbeit darüber publicirt hatte, ziemlich unsicher sind, und mit nicht genügend verdünnten Lösungen angestellt wurden.

Bevor ich jedoch zu den Resultaten übergehe, muss ich über die Versuchsanordnung einiges mittheilen.

Der Apparat.

Das Thermoelement, welches in Fig. 1 schematisch dargestellt ist, bestand aus zwei cylindrischen Gefässen *A* und *B* von einem Durchmesser von 2,5 cm und einer Höhe von 8 cm; dieselben waren durch einen **M**-förmigen Heber *H* verbunden, dessen Durchmesser 1 cm betrug. Der Heber war an den beiden Enden durch eine Membran verschlossen und besass oben zwei Ansatzröhren, die mit je einem Hahn versehen

1) A. Hagenbach, Wied. Ann. **53**. p. 447. 1894.

2) Nernst, Ztschr. f. phys. Chem. **4**. p. 171. 1889.

waren, und zum bequemeren Füllen des Hebers dienten. Jedes der Gefässe *A* und *B* befand sich in einem doppelten Wasserbade, von denen das Innere mit circulirendem Wasser von der Wasserleitung versehen werden konnte und zwar je nach Belieben dasjenige links oder rechts, oder auch beide zugleich. Das grössere Wasserbad enthielt ca. 2 l, das kleinere ca. 1 l.

Die Electroden in Form von flüssigem Amalgam befanden sich in *A* und *B* und die Zuleitung geschah durch ein mit demselben Amalgam gefülltes Glasröhrchen *R*, in welches unten ein Platindraht eingeschmolzen war, der die Verbindung

Fig. 1.

der Amalgamelectrode mit der Füllung des Röhrchens bewerkstelligte. Oben in das Glasröhrchen tauchte ein blanker Kupferdraht als Zuleitung. Ausserdem war auf jeder Seite ein in $1\frac{1}{10}^{\circ}$ C. getheiltes Quecksilberthermometer, von Dr. Geissler in Bonn construirt; die Thermometerkugel tauchte bis zur Hälfte in die Amalgamelectrode ein. Das Erwärmen geschah durch einen Bunsenbrenner, der durch einen Hahn regulirt wurde.

Der Vorzug dieses Apparates gegen den früher von mir angewandten besteht hauptsächlich in der symmetrischen Anordnung, wodurch erreicht wird, dass man einerseits beide Contactstellen auf derselben constanten Temperatur halten, und andererseits ohne jede Veränderung dieselbe Versuchsreihe

zweimal ausführen kann, indem man zuerst links constante Temperatur hält und rechts erwärmt und dann umgekehrt. Die passende Form des Hebers verhütete Wärmeströmungen von der einen nach der anderen Seite.

Die Experimente.

Die *Salzlösungen* wurden dadurch hergestellt, dass zuerst eine normale oder zehntelnormale Lösung durch Abwägen des Salzes angefertigt wurde, während die folgenden durch Verdünnen derselben auf das gewünschte Volumen zubereitet wurden. Da sich früher bei einigen Lösungen gezeigt hatte, dass es nicht gleichgültig ist, ob man eine ausgekochte oder nicht ausgekochte Lösung verwendet, so habe ich sämtliche Lösungen vor dem Gebrauch 1—2 Stunden im Sieden erhalten, und zwar am Rückflusskühler, um ein Eindampfen und damit eine Aenderung der Concentration zu vermeiden. Von den Ausgangslösungen wurde meistens noch das specifische Gewicht bestimmt als Controlle für die Richtigkeit der Concentration. Die Salze waren theils von C. A. F. Kahlbaum in Berlin, theils von Dr. L. C. Marquart in Bonn als chemisch rein bezogen.

Die Versuche, die Thermokräfte bei verdünnten Lösungen mit festen Electroden zu untersuchen, waren negativ ausgefallen; dies veranlasste mich, statt der festen Metalle *flüssige Amalgamelectroden* zu benutzen, und zwar grösstentheils mit Erfolg. Der Vortheil der flüssigen Electroden von den festen besteht in folgenden Punkten:

Nach dem Zusammenstellen des Elementes wird dasselbe schon nach kurzer Zeit constant, während bei festen Electroden oft Stunden vergehen, bis man beginnen kann zu messen. Ferner sind die flüssigen Electroden gegen Erschütterungen sehr wenig empfindlich. Ich habe sogar während meiner Messungen gewöhnlich zwei Ablesungen gemacht, die eine, während das Element ruhig stand, und eine zweite unmittelbar nachdem ich umgerührt hatte. Auch jede Polarisirung ist dadurch absolut zu eliminiren. Kleine Unterschiede brachte zwar das Umrühren schon hervor, jedoch betrugen dieselben selten über einige Zehntausendstel Volt, während bei festen Electroden das Umrühren leicht die hundertfache Störung erzeugt.

Vor Allem ist es auch viel leichter, zwei gleiche Electroden herzustellen. Wenn von demselben Amalgam genommen wurde, erreichte man ohne weiteres, dass die anfängliche electromotorische Kraft sehr nahe gleich Null war.

Leider aber lassen sich nur wenige Metalle als Amalgam-electroden anwenden. Für diese Untersuchung taugten vor allem nur Elemente, die unedler sind als Quecksilber. Ferner konnten von diesen nur diejenigen benutzt werden, welche in Wasser nicht oxydirt werden und in ihrer Zusammensetzung beständig bleiben; somit sind schon viele ausgeschlossen.¹⁾ Es kommen also nur noch Zn, Cd, Pb, Sn und Cu in Betracht. Mit Zink machte ich sehr ungünstige Erfahrungen, sodass ich die Messungen damit aufgeben musste, obschon Zink im Vergleich mit Cadmium sehr erwünscht gewesen wäre. Vielleicht ist der Grund der Inconstanz mit flüssigen Electroden aus Zinkamalgam in der geringen Wasserzersetzung zu suchen. Kupferamalgam erwies sich als unbeständig, indem sich ein festes Amalgam abschied und reines Quecksilber blieb. Bei Zinn scheiterten die Versuche an der Unlöslichkeit der Salze. Ich musste mich somit auf Cadmium und Blei beschränken. Die Concentration der Amalgame war ungefähr $\frac{1}{3}$ Proc. Die Constanz der Elemente hängt übrigens wesentlich vom Metallgehalt ab.

Es ist nun noch nicht bewiesen, dass sich diese Amalgame ebenso verhalten in thermoelectrischer Beziehung wie die Metalle selbst; immerhin ist es aber anzunehmen nach dem sonstigen analogen Verhalten derselben. Hr. Lindeck²⁾ spricht sich dahin aus, dass, wenn man dem Quecksilber eine geringe Menge eines electropositiven Metalles zufügt, sich das flüssige Amalgam verhalte wie das amalgamirte Metall.

Jedenfalls aber können solche Electroden als umkehrbare angesehen werden und müssten denselben Gesetzen wie die Electroden aus reinem Metall unterworfen sein.

Die *Beobachtungsmethode* war im ganzen dieselbe, wie in meiner früheren Arbeit (l. c.) mitgetheilt ist, hingegen waren schon infolge des anders construirten Apparates einige Abänderungen nöthig.

1) Schumann, Wied. Ann. 53. p. 101. 1891.

2) Lindeck, Wied. Ann. 35. p. 311. 1888.

Zuerst werden beide Contactstellen durch circulirendes Leitungswasser auf die gleiche constante Temperatur gebracht und die Anfangspotentialdifferenz bestimmt. War dieselbe nicht hinreichend klein, so wurde das Element nochmals auseinander genommen, die Lösungen und Electroden nochmals vermischt und das Element wieder zusammengestellt; jedoch war das nur in seltenen Fällen nöthig. Hierauf wurde das eine Wasserbad erwärmt und nach einiger Zeit der Bunsenbrenner entfernt. Das innere Wasserbad und somit die eine Contactstelle erwärmte sich auch und bald hatte das Ganze eine Temperatur, die meistens einige Minuten constant blieb, während dessen man die Thermokraft bestimmen konnte. Durch Verschieben des Thermometers im Gefäss konnte man sich überzeugen, dass das Amalgam und der Electrolyt dieselbe Temperatur besaßen, was während schneller Erwärmung nicht der Fall war, da das Metall die Wärme rascher aufnimmt.

Nach der Versuchsreihe, die bis ca. 80° C. ausgedehnt wurde, wurde, nachdem der Apparat wieder auf constante Temperatur gebracht war, die Endpotentialdifferenz bestimmt. Selten wich sie von der Anfangspotentialdifferenz wesentlich ab. Das gleiche Experiment wurde mit der anderen Berührungsstelle wiederholt, wobei die eben erwähnte Electrode auf gleichmässiger Temperatur erhalten wurde. Infolge der symmetrischen Anordnung des Apparates brauchte nichts am Element geändert zu werden.

Die thermoelectrischen Kräfte wurden nach der Poggen-dorff'schen Compensationsmethode gemessen. Als Vergleichselement diente ein Leclanché von der Firma Keiser & Schmidt in Berlin, das sich übrigens als sehr constant erwies, wenn es in grossem Widerstand geschlossen gehalten wurde. Von Zeit zu Zeit wurde es mit einem in der Technischen Reichsanstalt geprüften Normal-Clarkelement verglichen. Die electromotorische Kraft des Clark beträgt $1,434 + 0,0011 (15^{\circ} - t)$ Volt; diejenige des Leclanché im Durchschnitt 1,406 Volt.

Als Galvanometer stand mir ein Elliot'sches zur Verfügung mit einem Widerstand von 6735 Ohm. Die Ablesung änderte ich von der objectiven in die subjective um, indem ich den Hohlspiegel durch einen Planspiegel ersetzte und mit Fernrohr und Scala in etwa 2 m Abstand beobachtete.

So lange der äussere Widerstand, nämlich der des Thermo-
elementes, noch mässig gross war im Vergleich zum Galvano-
meterwiderstand, betrug die Empfindlichkeit ca. 20 mm für
 10^{-4} Volt. Bei den Messungen mit sehr verdünnten Lösungen
wurde, trotzdem ich einen etwa doppelt so weiten Verbindungs-
heber nahm, die Empfindlichkeit auf den hundertsten Theil
heruntergedrückt, indem der Galvanometerwiderstand gegen den
äusseren Widerstand schon klein war.

Resultate.

Zur Untersuchung kamen folgende Thermoelemente:

Bei allen Salzen wurde mit der Verdünnung so weit gegangen,
bis die willkürlichen Schwankungen der E. M. K. so gross waren,
dass die Ungenauigkeit der Messungen zu gross war, als
dass man daraus Schlüsse hätte ziehen könne. Diese Grenze
der Verdünnung lag bei den verschiedenen Salzen an ver-
schiedener Stelle, obschon immer dasselbe Amalgam verwendet
wurde. Auch braucht wohl nicht betont zu werden, dass
immer mit derselben Sorgfalt die Lösungen angesetzt wurden,
und dass immer dasselbe destillierte Wasser zur Verwendung
kam, sodass kaum angenommen werden kann, dass nur die
Verunreinigungen im destillierten Wasser diese Grenze be-
dingten. Zu meinem Zweck waren die Messungen von da an
unbrauchbar, wo Umrühren im Element grössere bleibende
Veränderungen hervorrief.

Meine Beobachtungen erstrecken sich von ca. 6° — 80° C.
Die untere Grenze variierte bloss durch die Schwankungen der
Wasserleitungstemperatur mit der Jahreszeit.

Die Zunahme der Thermokraft ist bei diesen Ketten an-
nähernd der Temperaturdifferenz proportional; deshalb sei es
mir der Einfachheit halber gestattet, die Thermokraft zur

zugehörigen *Temperaturdifferenz* anzugeben. Bei dem einen Bleisalze liegen die Verhältnisse etwas anders; jedoch schwankt die constante Temperatur bei der Untersuchung mit den Bleisalzen um nur wenige Zehntel Grad, sodass man aus den angegebenen Temperaturdifferenzen und der constanten Temperatur ohne weiteres die wirkliche Temperatur der erwärmten Electrode ersehen kann.

Um die ganze Art des Versuches klarzulegen, möchte ich eine Versuchsreihe vollständig wiedergeben.

Thermoelement. Cadmiumamalgam | CdSO_4 | Cd-Amalgam.

Concentration des Amalgams 0,3087 Proc.

Concentration des $\text{CdSO}_4 = 8$, d. h. das Moleculargewicht in Grammen ausgedrückt war in 8 l gelöst.

Const. Temp. t_2	t_1	$t_1 - t_2$	Compensationswiderstand w
5,7	5,7	0	0
5,6	20,5	14,9	94
5,7	31,7	26,0	170
5,7	41,0	35,3	235
5,7	50,9	45,2	306
5,6	59,6	54,0	373
5,5	70,6	65,1	460
5,5	77,6	72,1	522
5,5	80,0	75,5	540
5,8	5,9	0,1	1,5

Hierauf wurde die Electrode rechts auf constanter Temperatur gehalten und links erwärmt. Um nun aus den Widerständen die electromotorischen Kräfte zu finden, müsste man folgendermaassen verfahren. Nach der angewandten Compensationsmethode ist die electromotorische Kraft

$$e = \frac{w}{W + w} e_1$$

$W = 10\,000$. w ist der angegebene Compensationswiderstand. e_1 ist die electromotorische Kraft des compensirenden Elementes (Leclanché = 1,406 Volt).

Die Angaben von w sind also ungefähr 10^{-4} Leclanché's oder $1,406 \cdot 10^{-4}$ Volt.

Es kommt aber noch ein Correctionsglied hinzu infolge der Thermokraft zwischen Kupfer und Amalgam. Rechts und links befindet sich nämlich die Verbindungsstelle des Zu-

leitungsdrahtes mit dem Amalgam nicht auf derselben Temperatur. Es wird dadurch ebenfalls eine Thermokraft erzeugt, welche in demselben Sinne wirkt, wie die zu messende, also davon abzuziehen ist. Ich habe dieselben experimentell bestimmt. Die Werthe sind in Tab. I wiedergegeben. Die Bestimmung wurde so ausgeführt: An Stelle des Hebers mit der Salzlösung kam ein dünner Heber, der mit dem Electrodenamalgam gefüllt war und in die Electroden eintauchte; dann wurden die Thermokräfte genau ebenso gemessen, wie bei den anderen Elementen.

Tabelle I.

$$t_2 = 6,1^\circ \text{ C.}$$

$t_1 - t_2$	Electr. Kraft in Leclanché	E. M. K. in Volt
10	0,5	0,70
20	0,9	1,27
30	1,3	1,83
40	1,7	2,38
50	2,1	2,95
60	2,6	3,66
70	3,1	4,36

Es hat wohl keinen Zweck sämmtliche Beobachtungsreihen vollständig wiederzugeben. Ich möchte aus jeder bloß vier Daten in ungefähr denselben Intervallen mittheilen und zwar absichtlich die Originalzahlen ohne Interpolation und Correcturen. Die absoluten Werthe der Thermokräfte sind ja nicht von besonderem Interesse, sondern nur die Aenderung derselben mit der Concentration und letztere ist aus den Originalzahlen ebenso leicht ersichtlich. Ferner berechnete ich der Uebersicht halber aus sämmtlichen Versuchsreihen durch Interpolation die Thermokräfte für $t_1 - t_2 = 70^\circ \text{ C.}$, damit die Resultate ohne Weiteres miteinander verglichen werden können; dabei machte ich die Annahme, dass zwischen zwei Beobachtungen die Thermokraft sich proportional der Temperatur ändert. Diese Tab. IX gibt also die Thermokraft für eine Temperaturdifferenz von 70° C. als Function der molecularen Concentration. Fig. 2 ist die graphische Darstellung derselben.

In Tab. II bis VI folgen nun die Messungen mit den Cadmiumsalzen. Bei CdSO_4 wurde die Verdünnung jedesmal verdoppelt, wie sie bei den übrigen Salzen immer verzehnfacht wurde. Unter $t_1 - t_2$ ist die Temperaturdifferenz in Celsiusgraden verstanden und w bedeutet den Compensationswiderstand oder, wie oben gezeigt, die Thermokraft in 10^{-4} Leclanchés.

Fig. 2.

Bevor ich die Tabellen bespreche, möchte ich gleich noch die Zahlen für die Bleisalze wiedergeben. Hier kann ich mich, wenigstens bei PbCl_2 , nicht mit vier Daten aus jeder Versuchsreihe begnügen, da der Verlauf der Thermokraft mit steigender Temperatur ein complicirter ist; ich werde deshalb für mehrere Temperaturdifferenzen die zugehörigen Thermokräfte publiciren.

Tabelle II.
 Thermoelement $\text{Cd}_{(a)}(\text{CdSO}_4)\text{Co}_{(a)}$
 Cadmiumamalgame 0,3087 proc.
 Constante Temperatur im Durchschnitt $5,5^\circ \text{C}$.

Verdünnung 1		2.		4.		8.	
$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w
14,7	95	19,5	127	12,9	82,7	14,9	94
24,3	160	29,4	155,5	26,1	170	26,0	170
45,4	310	46,8	322	54,8	380	54,0	373
66,9	475	72,2	525,2	74,8	541	72,1	522

Verdünnung 16		32		64		128	
$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w
18,9	118	10,1	60	16,7	101	21,7	130
31,2	198	43,6	218	30,7	192	32,3	201
46,4	315	51,9	347	58,6	394	57,9	382
66,9	462	77,0	542	73,3	509	73,4	505

Verdünnung 256		512		1024		2048	
$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w
11,3	65	18,6	105	18,5	103	16,7	95
41,4	255	31,5	188	37,3	217	47,1	280
54,1	346	44,7	275	57,1	352	59,1	367
67,4	447	75,8	500	75,9	491	75,8	490

Verdünnung 4096	
$t_1 - t_2$	w
18,6	85
39,8	203
54,1	305
73,1	405

Tabelle III.
 Thermoelement $\text{Cd}_{(a)}(\text{CdCl}_2)\text{Cd}_{(a)}$
 Constante Temperatur t_2 im Durchschnitt $6,5^\circ \text{C}$.

Verdünnung 1		10		100		1000	
$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w
19,0	180,5	17,7	95,9	17,3	81	13,2	61
34,8	205,5	35,9	204	29,4	152	26,5	130
57,5	356	52,2	312	52,7	305	47,4	252
75,2	477	74,7	471	73,6	448	73,4	425

Tabelle IV.
Thermoelement $\text{Cd}_{(a)}(\text{CdBr}_2)\text{Cd}_{(a)}$.
Constance Temperatur t_2 im Durchschnitt $10,0^\circ \text{C}$.

Verdünnung 10		100		1000		10 000		100 000	
$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w
12,5	75	19,1	101	11,1	45	17,1	92	13,7	70
39,5	247	42,5	248	23,6	103	31,2	165	37,8	240
53,0	345	56,1	344	57,3	319	43,7	235	51,1	320
69,3	458	70,8	444	70,3	415	69,5	395	68,0	440

Tabelle V.
Thermoelement $\text{Cd}_{(a)}(\text{CdJ}_2)\text{Cd}_{(a)}$.
Constance Temperatur t_2 im Durchschnitt $7,5^\circ \text{C}$.

Verdünnung 10		100		1000		10 000		100 000	
$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w
11,3	70	11,3	63	12,0	48	15,6	75	4,6	35
26,3	165	44,6	265	37,5	176	36,2	190	22,9	110
54,1	350	53,1	325	53,9	275	50,6	270	41,2	230
71,9	486	72,0	460	72,6	397	73,0	385	72,0	400

Tabelle VI.
Thermoelement $\text{Cd}_{(a)}(\text{CdNO}_3)_2\text{Cd}_{(a)}$.
Constance Temperatur im Durchschnitt $11,5^\circ \text{C}$.

Verdünnung 10		100		1000		10 000	
$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w
12,6	76	22,1	118	17,5	77	23,4	130
41,7	268	33,2	191,5	29,0	138	34,6	200
62,6	425	51,5	313	54,8	286	49,8	290
69,6	477	68,7	440	72,3	402	68,5	405

Tabelle VII.
Thermoelement $\text{Pb}_{(a)}(\text{PbCl}_2)\text{Pb}_{(a)}$.
Bleiamalgam 0,130 proc.
Constance Temperatur t_2 im Durchschnitt $11,5^\circ \text{C}$.

Verdünnung 37		370		3700	
$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w
9,8	30	14,3	20	22,7	60
18,3	55	15,9	14	25,0	27
29,1	91	37,1	74	34,5	20
42,5	130	54,5	137	42,1	25
52,6	165	62,9	169	49,0	45
60,7	195	69,1	194	61,3	115
68,7	227			70,8	165

Tabelle VIII.

Thermoelement $\text{Pb}_{(a)}(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2)\text{Pb}_{(w)}$.Constante Temperatur t_2 im Durchschnitt $11,5^\circ \text{C}$.

Verdünnung 10		100		1000	
$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w	$t_1 - t_2$	w
14,1	45	14,4	54	11,6	20
33,9	118	38,3	136	35,8	75
45,6	156	43,4	156	45,2	108
57,7	220	53,7	197	53,6	143
68,6	265	68,4	260	67,6	204

Die folgende Tab. IX enthält, wie früher schon bemerkt, die Thermokräfte für eine Temperaturdifferenz von 70°C . Dieselben sind aus den einzelnen Versuchsreihen durch Interpolation zweier möglichst nahe dabei liegenden Werthe gefunden. Sie sind in Volt umgerechnet und dabei wurde die Correctur infolge der Thermokräfte zwischen den Metallen nach Tab. I angebracht. In der letzten Reihe steht das Mittel aus den beiden nebenstehenden Werthen. Da wo nur eine Versuchsreihe gemacht wurde, ist der gefundene Werth in der letzten Columnne der Uebersicht halber wiederholt worden. Die fernere Einrichtung der Tabelle ergibt sich von selbst.

Tabelle IX.

Thermokräfte für eine Temperaturdifferenz $t_1 - t_2 = 70^\circ \text{C}$.

Salz	Verdünnung in Litern	Thermokräfte in Volt		
		1. Vers.-Reihe	2. Vers.-Reihe	Mittel
CdSO_4	1	0,06685	0,06645	0,06670
	2	0,06754	0,06723	0,06732
	4	0,06647	0,06701	0,06675
	8	0,06696	0,06576	0,06636
	16	0,06507	0,06577	0,06542
	32	0,06467	0,06429	0,06448
	64	0,06386	0,06397	0,06392
	128	0,06311	0,06275	0,06293
	256	0,06216	0,06128	0,06172
	512	0,06102	0,06098	0,06100
	1024	0,05971	0,05962	0,05967
	2048	0,05755	0,05925	0,05840
	4096	0,05351	0,05817	0,05584

Salz	Verdünnung in Litern	Thermokräfte in Volt		
		1. Vers.-Reihe	2. Vers.-Reihe	Mittel
CdCl ₂	1	0,05889	0,05932	0,05911
	10	0,05889	0,05812	0,05851
	100	0,05645	0,05574	0,05610
	1000	0,05892	0,05414	0,05403
CdBr	10	0,06169	0,06179	0,06174
	100	0,05861	0,06113	0,05987
	1000	0,05494	0,05558	0,05509
	10000	0,05125	0,05338	0,05232
	100000	0,06052	0,05726	0,05889
CdJ ₂	10	0,06230		0,06230
	100	0,06069		0,06069
	1000	0,05068		0,05068
	10000	0,04973	0,05257	0,05115
	100000	0,05221		0,05221
Cd(NO ₃) ₂	10	0,06396		0,06396
	100	0,06116		0,06116
	1000	0,05192		0,05192
	10000	0,05526		0,05526
PbCl ₂	37	0,03147		0,03147
	370	0,03098		0,03098
	3700	0,02080	0,02184	0,02232
Pb(NO ₃) ₂	10	0,03691		0,03691
	100	0,03604		0,03604
	1000	0,02886		0,02886

Aus den Tabellen lässt sich ersehen, dass die Concentration des Electrolyten von Einfluss ist, wenn auch nicht sehr bedeutend, so doch von messbarer Grösse. Die Thermokräfte sind für die verschiedenen Cadmiumsalze verschieden, doch sind die Unterschiede gering. Bei den Bleisalzen sind die Thermokräfte ungefähr halb so gross.

Nach der Theorie sollen zwei Thermoketten, bei denen bloß die Concentration des Electrolyten eine verschiedene ist, eine berechenbare Differenz aufweisen, wobei aber die Thermokraft der Kette mit verdünnter Lösung die grössere ist. Ich erwartete selbstverständlich bei diesen Ketten bei grossen Verdünnungen auch eine *Zunahme* der Thermokraft mit *abnehmender* Concentration und beabsichtigte die Theorie quantitativ zu bestätigen, da bis jetzt darüber keine Messungen vorlagen ausser denjenigen von Hrn. Nernst, welche mit Electroden zweiter Gattung ausgeführt worden waren.

Die Gleichung für die Differenz zweier solcher gegeneinander geschalteter Ketten lautet ¹⁾

$$E_2 - E_1 = 0,860 \cdot (T_2 - T_1) \lg \text{nat} \frac{\mu_1}{\mu_2} 10^{-4} \text{ Volt.}$$

Hierin bedeuten E_1 und E_2 die Thermokräfte der beiden Elemente. T_2 und T_1 die Temperaturen der Contactstellen und μ_1/μ_2 das Verhältniss der Concentrationen der Electrolyte. Diese Formel ist nun allerdings nur anzuwenden auf sehr verdünnte Electrolyte, d. h. auf Lösungen, in welchen die Dissociation eine vollkommene ist. Die Dissociationsgrade der Lösungen lassen sich aus den Leitfähigkeiten berechnen. Hr. Nernst hatte zur Bestätigung seiner Theorie Elemente mit umkehrbaren Electroden zweiter Gattung angewandt, weil er dadurch Electrolyte nehmen konnte, welche bei mässiger Verdünnung schon eine bedeutende Dissociation aufweisen. Der Salzgehalt seiner Lösungen betrug zwischen 0,25 und 0,01 normal, und hiermit gelang es ihm die obengenannten Differenzen $E_2 - E_1$ zu bestimmen und die Theorie sogar quantitativ zu bestätigen. Ich machte einige seiner Versuche nach und fand thatsächlich bestätigt, dass bei diesen Ketten die Thermokraft mit der Verdünnung zunimmt. Quantitative Versuche habe ich darüber keine angestellt. Berechne ich aus den Leitfähigkeiten die Dissociationsgrade meiner Lösungen, so stellt sich heraus, dass die Salze bei einer Verdünnung von etwa 0,001 normal ebenso in Ionen zerfallen sind, wie die Salze mit einwerthigen Ionen von etwa 0,1 normal. *Trotzdem zeigen die Thermoelemente bis zu Verdünnungen von etwa 10 000 l (oder 0,0001 normal) eine stetige Abnahme der thermoelectromotorischen Kräfte mit zunehmender Verdünnung, wie aus den Tabellen (vgl. besonders Tab. IX und Fig. 2) unzweideutig hervorgeht.*

Ich bin nun weit entfernt, mich der Theorie gegenüber ablehnend verhalten zu wollen, und ich suchte deshalb nach Gründen, weshalb sich die zweiwerthigen Ionen bei derselben Dissociation anders verhalten, wie die einwerthigen. Leider ist es mir nicht gelungen einen plausiblen Grund dafür ausfindig zu machen. Ich dachte zuerst an die Verunreinigungen im

1) Nernst, l. c.

destillirten Wasser. Aus Leitfähigkeitsbestimmungen von sehr verdünnten Salzlösungen und des destillirten Wassers, die in einem Gefäss, wie es von Ostwald ¹⁾ beschrieben ist, anstellte, ergab sich, dass das destillirte Wasser ungefähr so viel leitende Substanzen enthielt, wie eine 0,00001 Normallösung, sodass die bei den sehr verdünnten Lösungen auftretenden Schwankungen der electromotorischen Kräfte vielleicht theilweise darin ihren Grund haben. Dass diese Verunreinigungen aber nicht die Ursache der *Abnahme* der Thermokräfte sind, schliesse ich daraus, dass bei den Controllversuchen mit einwerthigen Ionen sich keine Abnormität zu erkennen gab. Immerhin kann man hier noch einwenden, dass bei sehr geringem Salzgehalt die Verunreinigung im Verhältniss zur Anzahl der leitenden Salzionen eine grössere ist, wie bei den concentrirteren Lösungen; doch kann ich mir kaum vorstellen, dass hierin der Grund zu suchen ist. Wollte man dies untersuchen oder überhaupt die Thermokräfte noch weiter verfolgen, so müsste man sich jedenfalls destillirtes Wasser von grösserer Reinheit darstellen, sei es durch Ausfrieren, sei es durch Destillation in Platingefässen. Nicht undenkbar ist es auch, dass das Quecksilber des Amalgams eine Rolle spielt. Dies experimentell zu entscheiden dürfte nicht ganz leicht sein, da man mit reinen Metallelektroden wohl kaum bis zu diesen Verdünnungen gute Messungen wird anstellen können. Vielleicht würde man schon durch Versuche mit verschiedenen concentrirten Amalgam Aufschluss darüber erhalten können.

Werfen wir noch einen Blick auf Tab. IX, so sehen wir, dass bei CdBr_2 , CdJ_2 und $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ bei den verdünntesten Lösungen die Thermokraft etwas ansteigt. Aus diesen Zahlen jedoch zu schliessen, dass von da an diese Thermoelemente sich der Theorie anzuschliessen beginnen, scheint mir viel zu gewagt, da diese Zahlen mit ziemlichen Fehlern behaftet sein können, denn die willkürlichen Schwankungen sind schon zu gross. Jedoch ist es auffallend, dass bei allen drei Salzen dies Ansteigen eintritt.

Die Maxima, welche H. Ebeling ²⁾ bei den etwa 5 proc. Lösungen fand, und welche ich in meiner letzten Arbeit als

1) Ostwald, Lehrb. d. allg. Chemie (2) 1. p. 361.

2) Ebeling, Wied. Ann. 30. p. 530. 1887.

fraglich hinstellte, scheinen wenigstens bei CdSO_4 zu bestehen; bei den anderen Salzen bin ich schon von zu grosser Verdünnung ausgegangen um sie bestätigen zu können.

Bevor ich zum Schlusse komme, möchte ich noch die eine Thatsache erwähnen, dass bei PbCl_2 die Thermokraft nicht der Temperatur proportional wächst, sondern zwischen etwa 30 und 50° C. kaum eine Zunahme aufweist. Die andern untersuchten Elemente ergeben annähernd Proportionalität zwischen Temperatur und Thermokraft.

Die *Resultate* lassen sich kurz folgendermaassen zusammenfassen.

Die Thermoelemente

zeigen mit zunehmender Verdünnung von 0,1 normal bis zu etwa 0,0001 normal eine beständige Abnahme der Thermokraft, während der Theorie nach das Gegentheil zu erwarten wäre. Der Grund dafür ist unbekannt. Die Messungen mit Lösungen einwerthiger Ionen haben bei ungefähr demselben Dissociationsgrade die Theorie selbst quantitativ bestätigt.

Die Abnahme der Thermokraft bei den verschiedenen Salzen ist eine verschiedene (s. Fig. 2).

Bei Bleichlorid nimmt die Thermokraft nicht der Temperatur proportional zu, sondern in complicirterer Weise, während bei den anderen Salzen annähernd Proportionalität stattfindet.

Die Elemente mit flüssigen Amalgamelectroden sind denjenigen mit festen Electroden an Constanz weit überlegen.

Bonn, Physik. Institut, März 1896.