IV. *Beiträge zur Kenntniss des thermoelectrischen Verhaltens von Electrolyten; von Wilhelm Donle.*

(Aus dem phys. Laborat. der technischen Hochschule zu München.)

(Hierzu Taf. VI Fig. 1—10.)

Die nachstehenden experimentellen Untersuchungen sollen einen Beitrag liefern zu der Frage über das gegenseitige thermoelectrische Verhalten von Flüssigkeiten. Insbesondere habe ich die thermoelectrischen Kräfte zwischen den Lösungen einer leider beschränkten Anzahl von Chloriden untersucht, über die meines Wissens bis jetzt noch keine ausgedehnteren Messungen vorliegen.

Dieselbe Frage ist bereits Gegenstand mehrerer Abhandlungen, in denen zum Theil versucht wird, ebenfalls Gesetze über das thermoelectrische Verhalten von Flüssigkeiten aufzustellen, die zum Theil aber auch in der Verfolgung anderer Themata vorliegendes Problem mehr oder weniger berühren.

Die Versuche von Nobili¹⁾ in dieser Hinsicht sind infolge ihrer Anordnung wohl kaum beweiskräftig, bemerkenswerther dagegen sind die Untersuchungen von E. Becquerel²⁾, der für einige wenige Combinationen von Electrolyten Richtung und Stärke des entstehenden Thermostromes im Verhältniss zum jeweiligen Anfangsstrom angibt. Auf eine dem Peltier'schen Phänomen bei Metallen analoge Erscheinung bei Electrolyten machte zuerst Du Bois-Reymond³⁾ aufmerksam; seine Beobachtung wurde später von Schultz-Sellack⁴⁾ und Hoorweg⁵⁾ bestätigt. Die eingehendsten Untersuchungen über das thermoelectrische Verhalten von Electrolyten rühren von Wild⁶⁾ her, welcher

1) Nobili, Schweigger's Journ. **53**. p. 271. 1828.

2) E. Becquerel, Ann. de chim. et de phys. **8**. p. 389, hier p. 392. 1866.

3) Du Bois-Reymond, Berl. Monatsber. 1856. p. 395.

4) Schultz-Sellack, Pogg. Ann. **141**. p. 467—69. 1870.

5) J. L. Hoorweg, Wied. Ann. **9**. p. 552, hier p. 573. 1880.

6) H. Wild, Pogg. Ann. **103**. p. 353. 1858.

die Flüssigkeiten in einem besonders construirten Apparate nach ihren specifischen Gewichten übereinander schichtete und die Thermoströme mittelst einer Metallthermokette compensirte, wobei er durch entsprechende Anordnung der Electrolyten und der Electroden einen Anfangsstrom möglichst zu vermeiden suchte.

Gegen die Wild'sche Anordnung ist jedoch hauptsächlich der Einwurf zu machen, dass bei ihr schon lange vor Beginn des Messversuchs eine Diffusion der Electrolyten stattfindet und ferner, dass nicht nur durch die Erwärmung allein, sondern auch durch aufsteigende Luftblasen, die bei stärkerer Erhitzung unvermeidlich auftreten, die Diffusion an der einen Contactstelle bedeutend erhöht wird. Daher habe ich zur Beseitigung dieser Uebelstände bei meinen Untersuchungen folgende Anordnung getroffen.

Mein Apparat (cf. Fig. 1) bestand der Hauptsache nach aus zwei getrennten Glasröhren A und B , deren Stücke A_0 und B_0 von je 8 cm Länge und 17 mm Durchmesser mit ihren einen Enden ineinander geschliffen waren. Zu diesem Zwecke war das Rohrstück A_0 in der Nähe der Oeffnung a_1 etwas erweitert, das andere B_0 auf der entsprechenden Seite bei b_1 bis zu einem Durchmesser von 10 mm verengt und an dieser Stelle gleichzeitig mit einem schwach aufgebogenen Rande versehen. Ineinander gesteckt, betrug die Länge beider Rohrstücke A_0 und B_0 15,5 cm. Denkt man sich dieselben horizontal gehalten, so gingen, 1,5 cm von ihren Enden entfernt, dünnere Glasröhren von 7 mm Durchmesser in einer Länge von 6 cm vertical abwärts, bogen hierauf rechtwinklig ab und liefen beide horizontal bis zu einer Länge von 21 cm rückwärts. Hieran schloss sich noch je ein in einer Verticalebene zu denkendes U-Rohr, dessen Biegung nach oben sah, und dessen 5 cm lange Schenkel etwa 5 cm voneinander abstanden. Die ganze Länge des 7 mm weiten Rohrtheiles betrug daher ungefähr 41 cm. Die beiden Enden a_3 und b_3 der U-Röhren tauchten in kleine Bechergläser N_1 und N_2 , welche beide die gleiche Salzlösung enthielten und in einem Blechtrog mit Wasser von Zimmertemperatur standen. Eben diese Salzlösung erfüllte auch das Rohr A . In das Rohr B

wurde die zweite der zur Anwendung kommenden Lösungen gefüllt und die beiden schwach aufgekrempten Enden b_1 und b_3 des Rohres B mit feinstem Pergamentpapier zugebunden, sodass die Lösung im Rohr B durch zwei Pergamentmembranen völlig abgeschlossen war.

Ueber die ineinander geschliffenen Rohrstücke A_0 und B_0 konnte ferner ein oben offener, an zwei Grenzflächen mit je einem Tubulus versehener Blechwürfel von ca. 7,5 cm Kante geschoben werden, der, mit Wasser gefüllt, zur Erwärmung der Contactstelle der in den Röhren eingeschlossenen Electrolyten diente. Zum Zwecke der dichten und soliden Befestigung dieses Wärmgefäßes war in jeden Tubulus ein Korkstopfen mit einer gerade so weiten Bohrung eingesetzt, dass die Stopfen und infolge dessen auch der Blechwürfel nur schwer auf den ineinander geschliffenen Glasröhren verschoben werden konnten. Da aber die Korke durch das Erwärmen des Wassers bald schlecht und undicht wurden, so zog ich auf jeden Tubulus ein ungefähr 3 cm langes Stück eines starken Kautschukschlauches, welcher, bis die Röhren ineinander gesteckt waren, zur Hälfte umgestülpt wurde, und der sich, wieder aufgekrempt, dicht an die Glaswände anlegte und jedes Auslaufen des Wasserbades verhinderte. Die Art und Weise der Befestigung dieses Wärmgefäßes wird am besten aus der perspectivischen Abbildung des vollständig zusammengestellten Apparates (Fig. 2) ersichtlich sein.

Die Füllung der Röhren erforderte einige Uebung, weil dabei keinerlei Luftblasen in denselben zurückbleiben durften. Das Rohr A wurde stets zuerst gefüllt, und zwar mittelst eines Trichters durch die Oeffnung a_1 , nachdem die Oeffnung a_2 schon von vornherein mittelst eines dicht schliessenden Korkes, durch welchen ein Thermometer gesteckt wurde, und die Oeffnung a_3 ebenfalls durch einen kleinen Korkstopfen geschlossen war. Man hielt zu diesem Zwecke das Rohrstück $a_1 a_2$, das bereits in dem Wärmgefäß steckte, vertical mit Oeffnung a_1 nach oben und konnte nun durch einiges Wenden und Neigen das Rohr A rasch mit Flüssigkeit vollständig füllen. Dasselbe wurde dann für kurze Zeit bei Seite

gestellt um die Füllung des Rohres B vorzunehmen, dessen Enden ich in der Regel schon längere Zeit vorher mit Pergamentpapier geschlossen hatte. Hier wurde bei b_2 eingegossen, indem man den Rohrtheil B_0 vertical hielt und bei b_1 den Daumen auf die Membran drückte. Durch einiges Neigen und Drehen gelang es auch jetzt, in kürzester Zeit das Rohr vollständig zu füllen, ohne dass Luftblasen im Rohre zurückblieben. Die Oeffnung b_2 wurde in gleicher Weise wie bei Rohr A durch einen auf ein zweites Thermometer gesteckten Kork vorsichtig geschlossen, um die Membran am Ende b_3 nicht zu zersprengen.

Nach vollendeter Füllung beider Röhren wurde das Rohr B , wobei ich B_0 mit b_1 nach unten vertical hielt, mit der rechten Hand durch den noch offenen Tubulus des Blechwürfels geführt und sanft in das mit der linken Hand gehaltene Rohr A eingedreht, bei welchem A_0 ebenfalls vertical, aber a_1 oben war. Schliesslich wurden die so zusammengesteckten Rohrtheile A_0 und B_0 aus der verticalen in die horizontale Lage gebracht, der die Contactstelle $a_1 b_1$ umgebende Wärmekasten auf ein passendes Stativ gesetzt und damit gleichzeitig die Enden a_3 und b_3 der Rohre A und B in die gefüllten Näpfe N_1 und N_2 eingetaucht. Letztere befanden sich in einem Blechtrog mit Wasser von Zimmertemperatur. Der Stopfen, mit dem a_3 provisorisch verschlossen war, wurde sodann mittelst eines sorgfältig gereinigten starken Kupferhakens entfernt, und dadurch die Communication der beiden Näpfe durch die Rohre A und B hergestellt.

Dieser soeben beschriebenen Manipulation der Füllung des Apparates ging jedesmal die Präparation der Electroden voraus. Zu denselben benutzte ich einen etwa 1,5 mm dicken, chemisch reinen Kupferdraht, dessen in die Flüssigkeit tauchende Enden abgerundet wurden. Um die Electroden möglichst gleichartig zu erhalten, wurden sie zunächst mit feinem Schmirgelpapier ganz blank gerieben, sodann abwechselnd mehrmals in Alkohol und destillirtem Wasser gewaschen und mit Filtrirpapier getrocknet. Dabei war die Vorsicht zu gebrauchen, das Abtrocknen mit Filtrirpapier nach der

letztmaligen Abspülung mit destillirtem Wasser unter Vermeidung jeglichen Druckes und jeder Reibung vorzunehmen. Denn ich hatte bemerkt, dass die Electroden, wenn sie bei der letztmaligen Reinigung nur ganz wenig gerieben worden waren, meist eine Electricitätserregung hervorriefen, die allerdings immer rasch abnahm, aber den eigentlichen Versuch doch verzögerte, eine Electricitätserregung, welche jedenfalls von einer durch das Abreiben entstandenen ungleichen Erwärmung der Electroden herrührte. Wurden aber die den Electroden nach der Abspülung noch anhaftenden Wassertropfen nur ganz leicht abgetupft, so zeigte sich meistens entweder gar keine oder doch nur eine ganz minimale und dann constante Potentialdifferenz, die nur von Verschiedenheiten der Oberfläche, nicht aber von einem ungleichen Wärmezustand derselben herrühren konnte, und die dann jedesmal entsprechend in Abrechnung gebracht wurde.

Auch wurden die Electroden sofort nach dem Abtrocknen in obengenannte, mit dem eben zur Verwendung kommenden Electrolyten gefüllte Näpfe gestellt und mit dem als Messinstrument verwendeten Electrometer durch entsprechend geformte, an Kautschukstäben befestigte messingene Electrodenhalter verbunden. Darauf wurde ein U-förmiges Heberrohr mit capillaren Enden mit dem nämlichen Electrolyten gefüllt und durch dasselbe die beiden Bechergläser in Verbindung gesetzt. Es folgte sofort am Electrometer die Prüfung der Electroden auf ihre Gleichartigkeit, und erst wenn dieselben keine oder eine nur noch geringe constante Potentialdifferenz erkennen liessen, wurde mit der Füllung der Röhren, wie ich sie oben beschrieben, begonnen. Das Heberrohr wurde dann erst entfernt, wenn die Füllung beendet, und alles Uebrige zum Beginn der Messungen bereit war.

Nach dieser Beschreibung möchte es den Anschein haben, als ob die Füllung meines Apparates viel mehr Zeit in Anspruch genommen hätte, als die Instandsetzung eines nach Wild's Vorschlag gefertigten Thermoelementes. Aber die Füllung ist in der That rascher gemacht, als beschrieben, hauptsächlich spart man viel Zeit dadurch, dass jede

Lösung völlig getrennt eingefüllt wird, sonach keine schädliche Durcheinandermengung der Flüssigkeiten vor dem Messversuche zu befürchten steht, und man also auch in dieser Hinsicht keine besondere zeitraubende Vorsicht zu gebrauchen hat. Auch ist meine Präparirung der Electroden eine bedeutend raschere, als die Wild'sche, weil dieselben nicht mit dem Apparate fest verbunden werden müssen, um gleichzeitig einen dichten Verschluss herzustellen, sondern einfach in die Electrolyten eingetaucht werden. Nach einiger Uebung war für die ganze Füllung des Apparates mit den Electrolyten nicht einmal eine Minute nöthig, und obwohl stets noch einmal das Verhalten der Electroden und der Anfangszustand geprüft wurde, konnten die Messungen doch spätestens zwei Minuten nach Beginn der Füllung ihren Anfang nehmen.

Jedoch habe ich auch eine Reihe von Versuchen mit einem dem Wild'schen ganz ähnlichen Apparate ausgeführt, gab aber dabei dem Glasröhrensystem nebenstehende einfache, wohl ohne Erläuterung verständliche Form .

Zur Uebereinanderschichtung der Electrolyten brauchte ich aber stets so viel Zeit, dass ich mich veranlasst sah, anstatt ein Verticalrohr nach dem anderen zu füllen, mittelst einer eigens zu diesem Zwecke angefertigten Pipette mit zwei Ausflussröhren die gleichzeitige Füllung beider Röhren zu bewerkstelligen. Trotzdem waren zur vollständigen Vorbereitung des Versuches 20—30 Minuten nöthig, während ich dies in höchstens zehn Minuten bei meiner Anordnung erreichte.

Um zu zeigen, dass meine mit einem solchen Wild'schen Apparate gemessenen electromotorischen Kräfte mit den nach meiner Methode erzielten genügend übereinstimmen, führe ich an dieser Stelle ein paar Versuchsreihen an, die ich unter jedesmaliger Anwendung derselben Electrolyten gewonnen habe. Es bezeichnet in den Tabellen t die Temperatur der kalten, T die der erwärmten Contactstelle der Electrolyten; die electromotorische Kraft E ist in Volt $= 10^9 [\text{cm}^{3/2} \text{g}^{1/2} \text{sec}^{-2}]$ angegeben. Eine allenfalls vorhandene

anfängliche Potentialdifferenz ist jedesmal entsprechend in Abzug gebracht.

Tabelle I.

CuSO_4 spec. Gew. 1,166 bei $16,3^\circ$. | Na_2SO_4 spec. Gew. 1,0778 bei $16,3^\circ$.

CuSO_4 ist positiver Pol; der Strom geht also an der erwärmten Contactstelle von Na_2SO_4 zu CuSO_4 .

	t	T	$T - t$	E	Bemerkungen
a)	17,48	30,74	13,26	0,00265	Anfangs-
Wild'scher Apparat		38,14	20,66	0,00348	Potentialdiff.
		45,26	27,78	0,00447	0,00022
		55,88	38,40	0,00503	
b)	14,42	23,35	8,93	0,00210	Anfangs-
Eigener Apparat		34,28	19,86	0,00347	Potentialdiff.
		42,71	28,29	0,00446	0,00050
		53,28	38,86	0,00495	

Tabelle II.

CuSO_4 spec. Gew. 1,112 bei $18,6^\circ$. | H_2SO_4 spec. Gew. 1,046 bei $17,0^\circ$.

H_2SO_4 ist positiver Pol; der Strom geht an der erwärmten Contactstelle von CuSO_4 zu H_2SO_4 .

(Uebereinstimmend mit Wild.)

	t	T	$T-t$	E	Bemerkungen
a)	16,20	26,07	9,87	0,00258	Anfangs- Potentialdiff. 0,00108
Wild'scher Apparat		30,21	14,01	0,00573	
		37,99	21,79	0,01004	
		49,87	33,67	0,01128	
b)	16,20	25,93	9,73	0,00280	Anfangs- Potentialdiff. 0,00038
Eigener Apparat		28,84	12,64	0,00582	
		38,55	22,35	0,00961	
		50,08	33,88	0,01112	

Anschliessend an die Tabelle II möchte ich noch Folgendes bemerken: Wild selbst gibt in seiner Abhandlung den Werth der electromotorischen Kraft einer Thermokette $\text{CuSO}_4 | \text{H}_2\text{SO}_4$ für die Temperaturdifferenz 100° zu 0,02670 Daniell an¹⁾, und zwar hat die dabei angewandte Kupfer-

1) cf. Wild's Abhandl. l. c. p. 410, resp. p. 395.

vitriollösung das spezifische Gewicht 1,10, die Schwefelsäure das spezifische Gewicht 1,05, Concentrationen, die von den bei meinen Versuchen angewandten nicht sehr verschieden sind. Nun hat Wild die electromotorische Kraft seines Daniell-Elementes zu:

$$1096 \cdot 10^8 [\text{mm}^{3/2} \text{mg}^{1/2} \text{sec}^{-2}] = 1,096 \cdot 10^8 [\text{cm}^{3/2} \text{g}^{1/2} \text{sec}^{-2}]$$

gefunden, es wäre also in absolutem Maasse die des Flüssigkeitselements $0,02926 \cdot 10^8 [\text{cm}^{3/2} \text{g}^{1/2} \text{sec}^{-2}]$, was für eine Temperaturdifferenz von $33,3^{\circ} \text{C.}$ eine electromotorische Kraft von $0,00975 \cdot 10^8 [\text{cm}^{3/2} \text{g}^{1/2} \text{sec}^{-2}] = 0,00975 \text{ Volt}$ ausmachen würde, wenn, wie Wild annimmt, die electromotorische Kraft proportional der Temperatur wächst. Unter Berücksichtigung, dass die Proportionalität nur sehr annähernd gilt, dass ferner die Concentrationen der Electrolyten und die Messmethoden in den in Frage stehenden Fällen nicht genau die gleichen sind, und dass es überhaupt bei diesen subtilen Versuchen, bei denen geringe Verschiedenheiten in der beiderseitigen Anlage schon zu beträchtlich auseinandergehenden Werthen führen können, nie möglich sein wird, zwei Messungen unter ganz genau gleichen Verhältnissen auszuführen, darf man wohl die Uebereinstimmung der Wild'schen Angaben mit meinen Messungen für genügend erachten.

Tabelle III.

NaCl	(NH ₄)Cl
spec. Gew. 1,195 bei 22°.	spec. Gew. 1,062 bei 21,4°.

NaCl ist positiver Pol, der Strom geht also an der erwärmten Contactstelle von (NH₄)Cl zu NaCl.

	t	T	$T - t$	E	Bemerkungen
a)	21,44	33,19	11,75	0,00106	Anfangs-Potentialdiff. 0,00283
Wild'scher		42,80	21,36	0,00197	
Apparat		52,13	30,69	0,00279	
		63,12	41,68	0,00345	
b)	22,15	33,83	11,68	0,00124	Anfangs-Potentialdiff. 0,00271
Eigener		42,92	20,77	0,00192	
Apparat		53,40	31,25	0,00271	
		62,48	40,33	0,00322	

Um die Vergleichung dieser Tabellen zu erleichtern, habe ich die gefundenen Werthe der thermoelectromotorischen Kräfte als Ordinaten, die Temperaturdifferenzen als Abscissen in ein rechtwinkliges Coordinatensystem eingetragen und durch Verbindung der so ermittelten Punkte zwei Systeme von Curven (cf. Fig. 3) erhalten, welche für die Messung mit dem Wild'schen Apparate ausgezogen, bei Messung nach meiner Methode gestrichelt gezeichnet sind. Gleichzeitig habe ich als Anfangspotentialdifferenz bei 0° Temperaturunterschied stets $E = 0$ gewählt, da eine andere anfängliche electromotorische Kraft blos eine Parallelverschiebung der betreffenden Curve zur Folge haben und die Unterschiede der beiden Curvensysteme nicht so leicht erkenntlich machen würde. Man ersieht, dass für jede Combination beide Curven in ihrer allgemeinen Form sehr gut übereinstimmen, dass jedoch die bei geringeren Temperaturdifferenzen mit meinem Apparat erhaltenen Werthe überall etwas grösser sind, als die entsprechenden mit dem Wild'schen Apparat gemessenen electromotorischen Kräfte, während letztere bei zunehmender Erwärmung umgekehrt die correspondirenden, mit meiner Anordnung gefundenen Werthe übersteigen.

Der Grund dieser Verschiedenheiten mag vielleicht in dem verschiedenen Vorgang der Diffusion an der erwärmten Contactstelle zu finden sein. Denn bei der Wild'schen Anordnung denke ich mir die Diffusion vom Beginn der Ueber-einanderschichtung der Flüssigkeiten anfangend, zunächst, ehe noch Erwärmung stattfindet, langsam und allmählich vor sich gehend, da immer eine gewisse Zeit nöthig sein wird, bis die Theilchen des einen Electrolyten eine wenn auch dünne Schicht des anderen durchlaufen haben. Eine Electricitätserregung wird dabei kaum stattfinden, weil die beiderseitigen Temperaturen dieselben sind; auch sind bis jetzt meines Wissens durch einfache Diffusion hervorgerufene electromotorische Kräfte noch nicht nachgewiesen worden. Mit Beginn der Erwärmung aber tritt die Diffusion in ein anderes Stadium ein; denn während bisher die gegenseitige Molecularattraction allein thätig war, werden jetzt

die Flüssigkeiten durch eine infolge der Erwärmung hervorgerufene mechanische Ursache durcheinander getrieben. Wenn nun auch eine durch energische Diffusion differenter und verschieden warmer Flüssigkeitstheilchen entstehende Electricitätserregung bis jetzt ebenfalls noch nicht beobachtet worden ist, so scheint mir dieselbe doch nicht ausgeschlossen. Denn den experimentellen Gegenbeweis Wild's, dadurch geführt, dass er die Beschleunigung der Diffusion mechanisch mittelst eines Rührers bewerkstelligte, dabei aber keine Spur eines Stromes bemerken konnte, halte ich durchaus nicht für stichhaltig, da vor allem bei diesem Versuch das meiner Ansicht nach sehr wichtige Moment der Diffusion von wärmeren zu kälteren Flüssigkeitstheilchen verschiedener Natur nicht berücksichtigt ist. Wenn man nun ferner in Erwägung zieht, dass bei der Art der so erzeugten electricischen Erregung das sonstige thermoelectrische Verhalten der Flüssigkeiten massgebend sein wird, da ein warmes Flüssigkeitstheilchen *A* mit einem kalten *B* in Berührung gleichsam ein neues Thermoelement derselben Gattung bildet, so erkennt man, dass die electricische Erregung *A/B* von derselben Art sein muss, wie die des Flüssigkeitsthermoelements, d. h. die Potentialdifferenz des Elements wird infolge der durch die Erwärmung beschleunigten Diffusion sich grösser ergeben, als wenn eine solche Diffusion von warmer zu kalter Flüssigkeit vermieden ist.

Dass nach längerer Zeit die eigentliche Potentialdifferenz durch diesen Umstand nicht mehr erhöht wird, ergibt sich nach dieser Erklärung auch unmittelbar; denn nach länger dauernder Erwärmung wird allmählich in der Flüssigkeit oberhalb der erwärmten Contactstelle ein stationärer Wärmezustand eintreten, und die in Berührung kommenden Partikel der verschiedenen Flüssigkeiten werden weniger und weniger in Bezug auf ihre Temperatur verschieden sein, und infolge dessen kommt auch die Ursache der oben erwähnten vergrössernden thermoelectromotorischen Kräfte mehr und mehr in Wegfall, und die electromotorische Kraft wird kleiner gefunden, als im Anfang.

Bei meiner Anordnung dagegen kann vor Beginn des

Messversuchs noch gar keine Diffusion eintreten, da die Flüssigkeiten getrennt in die Röhren gefüllt werden. Sobald aber die Röhren zusammengesteckt sind, beginnt die Diffusion, und zwar unter Wirkung der Membran, indem dieselbe von jedem der Electrolyten soviel aufnehmen wird, als ihre Natur eben bedingt, und von da aus geht die Diffusion der Lösungen erst in der gewöhnlichen Weise vor sich. Diese anfängliche Verdichtung der gelösten Salze innerhalb der Membran scheint einen gewissen Einfluss auf das thermoelectrische Verhalten auszuüben, solange sich nicht ein stationärer Austausch zwischen den in der Membran enthaltenen Salzmengen und der angrenzenden Flüssigkeit gebildet hat. Die Berührung der verschiedenen Salzmoecüle innerhalb der Membran ist aber jedenfalls eine innigere, als wenn die Flüssigkeiten unmittelbar aneinander grenzen, und das scheint mir der Grund zu sein, warum bei Erwärmung die electromotorische Kraft hier anfänglich höher gefunden wird. Dass an und für sich die von mir angewandten Membranen keinen merklichen Einfluss ausüben, solange nicht erwärmt wird, hat schon Kittler¹⁾ gefunden, der seiner Zeit das gleiche Pergamentpapier zu seinen ebenfalls im Laboratorium der technischen Hochschule ausgeführten Arbeiten über „Spannungsdifferenzen zwischen sich berührenden Flüssigkeiten“ und über „Spannungsdifferenzen zwischen einem Metall und Flüssigkeiten verschiedener Concentration“ benutzt hat. Den von mir oben angeführten Grund fand ich auch in der That in mehreren Fällen bestätigt, als ich mit meinem Apparate Versuche anstellte, wobei ich die Anwendung der Membran umging. Ich verschloss nämlich die beiden Enden des oben bei Beschreibung meines Apparates erwähnten Rohres *B* anstatt durch Pergamentpapier durch kleine Korke, durch welche enge Glasröhrchen von etwa 1 cm Länge und 1 mm Durchmesser im Lichten gesteckt waren. Auf diese Weise berührten sich die beiden Electrolyten direct, sodass hier keinerlei schädliche secundäre Einwirkung vorhanden sein konnte.

1) Kittler, Ber. der k. bair Acad. d. Wiss. Math.-phys. Cl. 1881. p. 113 ff. u. 1882. p. 4.

Es mögen an dieser Stelle ein paar Versuchsreihen folgen, die einerseits mit dieser Anordnung, andererseits mit Benutzung von Membranen zum Abschlusse des einen Electrolyten erzielt wurden.

Tabelle IV.

CuSO_4 spec. Gew. 1,1215 bei 15,2°. | ZnSO_4 spec. Gew. 1,0984 bei 18,0°.

CuSO_4 ist positiver Pol, der Strom geht also an der erwärmten Contactstelle von ZnSO_4 zu CuSO_4 .
(Uebereinstimmend mit Wild.)

	t	T	$T - t$	E	Bemerkungen
a)	15,57	27,60	12,03	0,00276	Anfangs-
Apparat mit		36,11	20,54	0,00415	Potentialdiff.
Capillarröhren		44,35	28,78	0,00506	0
		53,60	38,03	0,00622	
b)	13,25	26,67	13,42	0,00312	Anfangs-
Apparat mit		37,12	23,87	0,00480	Potentialdiff.
Membran		45,44	32,19	0,00564	0
		52,30	39,05	0,00637	

Tabelle V.

CuSO_4 spec. Gew. 1,098 bei 18,8°. | Na_2SO_4 spec. Gew. 1,0662 bei 20,8°.

CuSO_4 ist positiver Pol; der Strom geht also an der erwärmten Contactstelle von Na_2SO_4 zu CuSO_4 .

	t	T	$T - t$	E	Bemerkungen
a)	17,87	28,95	10,18	0,00224	Anfangs-
Apparat mit		36,56	18,69	0,00388	Potentialdiff.
Capillarröhren		49,45	31,58	0,00431	0
		60,10	42,23	0,00485	
b)	16,62	27,42	10,80	0,00231	Anfangs-
Apparat mit		39,04	22,42	0,00390	Potentialdiff.
Membran		49,90	33,28	0,00445	0
		60,00	43,38	0,00480	

Die Vergleichung der durch diese Tabellen gelieferten Resultate möge wieder durch Zeichnung von zwei Curven-

systemen (ausgezogen für den Apparat ohne Membran, gestrichelt für die Anordnung mit Scheidewand, siehe Fig. 4) erleichtert werden. Es zeigt sich aus obigen Tabellen und auf Grund anderer, an dieser Stelle nicht angeführter Versuche, dass die Curven alle einen ganz analogen Verlauf haben und einander sehr nahe liegen. Da jedoch bei einigen Combinationen die anfänglichen Werthe der bei Anwendung von Capillarröhren gemessenen electromotorischen Kräfte in der That etwas kleiner sind, als die bei Benutzung von Membranen erhaltenen, bei anderen sich dies nicht entschieden bemerkbar macht, so bleibt es noch fraglich, ob obige Erklärung dem wahren Sachverhalt entspricht. Dass ich im weiteren Verlaufe meiner Messungen dennoch die Membranen beibehalten habe, hat darin seinen Grund, dass einmal die Füllung der Röhren bei dieser Anordnung rascher vonstatten ging, und dass es ferner oft vorkam, dass beim Zusammenstecken der Röhren ein grösserer Theil der einen Lösung durch das an der Contactstelle befindliche Capillarröhrchen in die andere Lösung übertrat, weshalb oft überhaupt keine Messung gemacht werden konnte.

Messmethode.

Die Messung der thermoelectromotorischen Kräfte zwischen den Electrolyten führte ich zunächst nach der v. Beetz'schen ¹⁾ Compensationsmethode aus, verliess dieselbe aber nach kurzer Zeit wegen ihrer, bei der Kleinheit der zu messenden Kräfte beträchtlichen Fehlerquellen und benutzte in der Folge als Messinstrument ein Thomson'sches Cylinderquadrantelectrometer. Zur Verbindung der Electroden des Thermoelements mit dem Electrometer diente der v. Beetz'sche ²⁾ Doppelschlüssel für electrostatische Messungen, dessen Kautschuktheile zur thunlichsten Beseitigung des Ableitungsvermögens zunächst sorgfältig mit einem Schellacküberzug versehen wurden.

Das Normalelement selbst war ein trockenes Daniell-Ele-

1) v. Beetz, Pogg. Ann. 142. p. 573. 1871 u. Wied. Ann. 3. p. 1. 1878.

2) v. Beetz, Wied. Ann. 10. p. 371, hier p. 372. 1880.

ment von der Art, wie sie v. Beetz¹⁾ neuerdings beschrieben und für electrometrische Messungen besonders vortheilhaft erprobt hat. Seine Potentialdifferenz betrug 1,058 Volt nach eigenhändiger Messung von Hrn. Prof. Dr. v. Beetz, und es lieferte eine Einstellung am Electrometer von im Mittel 123,9 Doppelmillimetern, was für 1 Doppelmillimeter Ausschlag eine Potentialdifferenz von 0,00854 Volt beträgt. Die Einstellung des Electrometers zeigte sich infolge obengenannter Vorsichtsmaassregeln sehr constant und variirte zwischen 125,3 und 122,8 Doppelmillimetern. Während der kurzen Dauer eines Versuches habe ich eine Variation der Einstellung nie beobachten können. Da bei jeder Temperaturerhöhung am Thermoelement mindestens drei Ablesungen der Einstellungen und bei einer und derselben Combination zweier Electrolyten mindestens zwei, meist drei getrennte Beobachtungsreihen aufgestellt wurden, und überdies bei der nur 2,49 m betragenden Entfernung des Spiegels von der Scala 1 Doppelmillimeter der letzteren im Fernrohr scheinbar etwa 1,2 mm betrug, so konnten die Zehntel der Scalentheile noch mit grösster Genauigkeit geschätzt werden, sodass die 0,0001 Volt in meinen Tabellen wohl noch als richtig gelten können. Die Ablenkung am Electrometer betrug nie mehr als 3 Scalentheile = $0,023^\circ$, sodass die sich ergebenden Ausschlagswinkel den Scalentheilen proportional gesetzt und die dadurch bedingten Fehler hier völlig vernachlässigt werden können.

Die Temperaturen endlich wurden an vier Thermometern abgelesen, die sämmtlich mit einem Luftthermometer verglichen und auf dasselbe reducirt wurden. Zwei davon waren in $\frac{1}{1}$ Grade von je etwa 2 mm Länge getheilt, sodass die $\frac{1}{10}$ Grade noch mit Genauigkeit schätzbar waren. Dieselben wurden mittelst Korkstopfen in die Röhren A_0 und B_0 des Apparates (cf. Fig. 2) eingesetzt, und ihre Quecksilbergefässe befanden sich so nahe als möglich an der zu erwärmenden Contactstelle. Die beiden anderen Thermometer, welche zur Messung der Temperaturen der kalten Contactstelle dienten,

1) v. Beetz, Wied. Ann. 22. p. 402 ff. 1884.

waren in $\frac{1}{10}$ Grade getheilt und in dem die beiden Näpfe N_1 und N_2 umspülenden Kühlwasser möglichst nahe an den Näpfen aufgehängt. Die Temperaturen sämmtlicher vier Thermometer wurden unmittelbar nach der Ablesung am Electrometer verzeichnet, und zwar jedesmal die beiden Temperaturen für die erwärmte Contactstelle zuerst.

Ausserdem wurde stets eine Versuchsreihe bei zunehmender Erwärmung und eine solche bei Abkühlung der Contactstelle gemacht, wobei ich mich überzeuete, ob die anfängliche Potentialdifferenz wieder erreicht wurde. Die raschere Zusammenstellung des Apparates und die bedeutend einfachere Messung mit dem Electrometer gestattete eine viel schnellere Vollendung eines Versuches, als dies anfangs unter Anwendung der Compensationsmethode der Fall war, wodurch gleichzeitig einer stärkeren Diffusion der Flüssigkeiten vorgebeugt wurde. Die Dauer eines Versuches, Zusammenstellung des Apparates, Erwärmung und Abkühlung betrug nie mehr als eine Stunde.

Die Erwärmung der Contactstelle wurde ferner in keinem Falle höher als bis zu etwa 60° C. gesteigert, sowohl um ein Zerspringen der Glasröhren des Apparates als auch eine Erhöhung der Flüssigkeitstemperatur in den Näpfen thunlichst zu vermeiden.

Weil nun eine durch den Contact an sich entstehende Potentialdifferenz durch die Anordnung der Flüssigkeiten ausgeglichen und ferner eine ohne Erwärmung eintretende chemische Action dadurch ausgeschlossen war, dass nur Lösungen von Salzen einer und derselben Säure oder Lösungen von Salzen eines und desselben Metalls zur Berührung kamen (bei einer allenfallsigen Doppelsalzbildung zwischen den ersteren bleibt ersichtlicher Weise die Wärmetönung dieselbe, letztere bilden überhaupt keine Doppelsalze), so sind die von mir gemessenen electromotorischen Kräfte wohl der Hauptsache nach thermischer Natur.

Eine störende Ursache bei meiner Anordnung der Versuche könnte also nur in der Anwendung einer Membran zum Abschluss des Rohres *B* zu finden sein. Durch obige, aus einer Reihe von Versuchen mitgetheilte Tabellen kann

aber, wie bereits erwähnt, ein nachtheiliger Einfluss in einer bestimmten Richtung auf die Grösse der thermoelectromotorischen Kräfte nicht erkannt werden.

Noch möchte ich anführen, dass sämmtliche bei meinen Versuchen verwendeten Salze als „chemisch rein“ aus der Fabrik von Dr. F. Schnitzer und Comp. in München bezogen waren.

Nach jedem Versuche wurden selbstverständlich die Glasröhren des Apparates zunächst ein bis zwei Minuten lang tüchtig mit Wasser aus der Wasserleitung und schliesslich drei- bis viermal mit destillirtem Wasser ausgespült. Es braucht ferner nicht erwähnt zu werden, dass Versuchsreihen, bei denen die Diffusion wegen der Verschiedenheit der Farbe der Lösungen einigermassen controlirt werden konnte, nur dann in die folgenden Tabellen aufgenommen wurden, wenn die Diffusion während der ganzen Dauer des Versuches sich als gering erwies. Bei Farblosigkeit beider Lösungen konnte das Fortschreiten der Diffusion freilich nicht controlirt werden; es wurde dann diesem Uebelstande durch möglichste Beschleunigung des Messversuches abzuhelpen gesucht; auch wurden in diesem Falle stets drei, oft vier Versuchsreihen für dieselbe Combination gemacht.

Die nun folgenden Tabellen sind in der Weise angeordnet, dass sie in der ersten Rubrik die specifischen Gewichte s_1 und s_2 der Salzlösungen nebst den Temperaturen, bei denen sie gemessen wurden, enthalten. Hierbei bezieht sich stets s_1 auf das in der Ueberschrift der Tabellen links stehende, s_2 auf das rechtsstehende Salz. In der zweiten Spalte findet sich unter t die Temperatur der kalten Contactstelle, d. h. die Temperatur des Wasserbades verzeichnet, in der dritten die Temperatur T der erwärmten Contactstelle, beide t und T als Mittel je zweier Thermometerangaben gefunden und auf das Luftthermometer reducirt. In der vierten Rubrik steht die Temperaturdifferenz $T - t$ der Contactstellen, und in der fünften die bei dieser Temperaturdifferenz gemessenen und nach den von F. Kohlrausch¹⁾ angegebenen Vorschriften

1) F. Kohlrausch, Leitfaden d. prakt. Phys. 4. Aufl. § 84. II, § 49 u. 50, 1.

berechneten Spannungsdifferenzen E in Volt = 10^8 [$\text{cm}^{3/2} \text{g}^{1/2} \text{sec}^{-2}$] absoluten Einheiten. In der letzten Spalte: „Bemerkungen“, sind auf den betreffenden Versuch sich beziehende Angaben gemacht, insbesondere enthält dieselbe die jeweilige anfängliche Potentialdifferenz A.-P.-D.

Tabelle VI.

CuSO_4 ist positiver Pol, der Strom geht also an der erwärmten Contactstelle von ZnSO_4 zu CuSO_4 .

(Uebereinstimmend mit Wild.)

	t	T	$T - t$	E	Bemerkungen
a)	18,92	31,00	12,08	0,00155	A.-P.-D.
$s_1 = 1,192$ bei 19°		42,69	23,77	0,00260	0,00102
$s_2 = 1,206$ bei $18,5^\circ$		50,45	31,53	0,00329	
		61,92	43,00	0,00401	
b)	14,95	27,26	12,31	0,00219	A.-P.-D.
$s_1 = 1,1572$ bei 18°		37,85	22,90	0,00364	0,00069
$s_2 = 1,1549$ bei $16,8^\circ$		46,43	31,48	0,00487	
		55,47	40,52	0,00570	
c)	13,25	26,67	13,42	0,00312	A.-P.-D.
$s_1 = 1,1215$ bei $15,2^\circ$		37,12	23,87	0,00480	0
$s_2 = 1,0984$ bei $18,0^\circ$		45,44	32,19	0,00564	
		52,30	39,05	0,00637	

Tabelle VII.

CuSO_4 ist positiver Pol, der Strom geht also an der erwärmten Contactstelle von Na_2SO_4 zu CuSO_4 .

	t	T	$T - t$	E	Bemerkungen
a)	13,15	21,57	8,42	0,00190	A.-P.-D.
$s_1 = 1,192$ bei 19°		29,23	16,08	0,00361	0,00132
$s_2 = 1,0962$ bei $20,8^\circ$		39,66	26,51	0,00481	
		49,32	36,17	0,00561	
		60,92	47,77	0,00625	

	t	T	$T - t$	E	Bemerkungen
b)	14,31	22,68	8,37	0,00227	A.-P.-D.
$s_1 = 1,192$ bei 19°		31,49	17,18	0,00403	0,00046
$s_2 = 1,0858$ bei $16,5^\circ$		41,12	26,81	0,00499	
		49,59	35,28	0,00580	
		61,05	46,74	0,00631	
c)	16,51	27,60	11,09	0,00286	A.-P.-D.
$s_1 = 1,192$ bei 19°		36,01	19,50	0,00423	0,00031
$s_2 = 1,0778$ bei $16,5^\circ$		47,61	31,10	0,00526	
		57,12	40,61	0,00640	
d)	14,42	23,98	9,56	0,00107	A.-P.-D.
$s_1 = 1,166$ bei $16,3^\circ$		34,73	20,31	0,00156	0,00104
$s_2 = 1,0995$ bei $17,5^\circ$		42,83	28,41	0,00276	
		53,12	38,70	0,00405	
e)	14,42	23,35	8,93	0,00210	A.-P.-D.
$s_1 = 1,166$ bei $16,3^\circ$		34,28	19,86	0,00347	0,00050
$s_2 = 1,0778$ bei $16,5^\circ$		42,71	28,29	0,00446	
		53,28	38,86	0,00495	
		62,66	48,24	0,00531	

Anschliessend an die Tabelle VII möchte ich bemerken, dass Wild für die Combination $\text{CuSO}_4|\text{K}_2\text{SO}_4$ die Stromrichtung von dem letzteren Electrolyt zur Kupfervitriollösung übergehend gefunden hat, woraus sich in Anbetracht der nahen chemischen Verwandtschaft der Metalle Kalium und Natrium auch die Richtigkeit der von mir gefundenen Stromrichtung schliessen lässt. Leider ist eine genauere Vergleichung der Wild'schen Messresultate mit den meinigen nicht möglich, da Wild nicht angibt, für welche Temperaturdifferenz der Contactstellen die von ihm gefundenen Werthe der thermoelectromotorischen Kräfte gültig sind. Ferner möge hier noch erwähnt werden, dass bei allen Combinationen, bei welchen Kupfervitriollösung mit einem anderen Salz in Berührung war, die Kupfervitriollösung stets in den Bechergläsern sich befand. Bei allen anderen Zusammenstellungen war stets die specifisch leichtere Lösung in dem durch die Membranen abgeschlossenen Rohre *B* enthalten.

Tabelle VIII.

H_2SO_4 | CuSO_4
 H_2SO_4 ist positiver Pol; der Strom geht also an der
 erwärmten Contactstelle von CuSO_4 zu H_2SO_4 .
 (Uebereinstimmend mit Wild.)

	t	T	$T - t$	E	Bemerkungen
a)	16,46	29,37	12,91	0,00194	A.-P.-D.
$s_1 = 1,046$ bei $17,0^\circ$		38,48	22,02	0,00334	0,00094
$s_2 = 1,0752$ bei 17°		48,90	32,44	0,00433	
		57,61	41,15	0,00526	
b)	16,20	25,93	9,73	0,00280	A.-P.-D.
$s_1 = 1,046$ bei 17°		28,84	12,64	0,00582	0,00038
$s_2 = 1,112$ bei $18,6^\circ$		38,55	22,35	0,00961	
		50,08	33,88	0,01112	
c)	13,18	22,67	9,49	0,00282	A.-P.-D.
$s_1 = 1,04225$ bei $14,5^\circ$		34,32	21,14	0,00424	0,00127
$s_2 = 1,1215$ bei $15,2^\circ$		41,14	27,96	0,00729	
		47,15	33,97	0,00926	
		55,55	42,37	0,01139	
d)	13,61	25,74	12,13	0,00251	A.-P.-D.
$s_1 = 1,04225$ bei $14,5^\circ$		29,75	16,14	0,00773	0,00110
$s_2 = 1,1386$ bei 13°		45,25	31,64	0,01001	
		55,17	41,56	0,01192	
e)	18,61	32,34	13,73	0,00271	A.-P.-D.
$s_1 = 1,075$ bei 19°		39,20	20,59	0,00616	0
$s_2 = 1,192$ bei 19°		49,50	30,89	0,00896	
		60,10	41,49	0,01068	

Tabelle IX.

CuSO_4 | H_2O (destillirt)
 CuSO_4 ist positiver Pol; der Strom geht also an der
 erwärmten Contactstelle von H_2O zu CuSO_4 .
 (Uebereinstimmend mit Wild.)

	t	T	$T - t$	E	Bemerkungen
a)	16,41	31,62	15,21	0,00408	A.-P.-D.
$s_1 = 1,075$ bei $17,2^\circ$		37,56	21,15	0,00453	0
$s_2 = 0,998$ bei 17°		45,48	29,07	0,00560	
		53,66	37,25	0,00693	
b)	20,49	32,18	11,69	0,00244	A.-P.-D.
$s_1 = 1,192$ bei 19°		40,24	17,75	0,00376	0,00065
$s_2 = 0,998$ bei $18,2^\circ$		51,79	31,30	0,00511	
		57,24	36,75	0,00608	

Tabelle X.

CuSO_4 | FeSO_4
 CuSO_4 ist positiver Pol; der Strom geht also an der
 erwärmten Contactstelle von FeSO_4 zu CuSO_4 .
 (Uebereinstimmend mit Wild.)

	t	T	$T - t$	E	Bemerkungen
$s_1 = 1,1574$ bei $17,3^\circ$	15,36	39,52	24,16	0,00124	A.-P.-D. 0,00134
$s_2 = 1,170$ bei $17,0^\circ$		49,70	34,34	0,00247	
		53,97	38,62	0,00298	

Die soeben in Tabelle X angeführte Combination $\text{CuSO}_4|\text{FeSO}_4$ liess eine eingehendere Untersuchung deshalb nicht zu, weil sich hier die Contactstellen infolge chemischer Einwirkung rasch braun färbten, und jedenfalls aus dem Ferrosulfat zum Theil Ferrisulfat gebildet wurde.

Tabelle XI.

ZnSO_4 | Na_2SO_4
 ZnSO_4 ist positiver Pol; der Strom geht also an der
 erwärmten Contactstelle von Na_2SO_4 zu ZnSO_4 .

	t	T	$T - t$	E	Bemerkungen
a)	20,07	34,48	14,41	0,00212	A.-P.-D. 0,00198
$s_1 = 1,206$ bei $18,5^\circ$		44,31	24,24	0,00397	
$s_2 = 1,087$ bei $20,6^\circ$		53,88	33,81	0,00602	
b)	20,80	30,91	10,11	0,00384	A.-P.-D. 0
$s_1 = 1,206$ bei $18,5^\circ$		41,54	20,74	0,00648	
$s_2 = 1,0778$ bei $19,5^\circ$		50,98	30,18	0,00815	

Tabelle XII.

H_2SO_4 | ZnSO_4
 H_2SO_4 ist positiver Pol; der Strom geht also an der
 erwärmten Contactstelle von ZnSO_4 zu H_2SO_4 .

	t	T	$T-t$	E	Bemerkungen
$s_1 = 1,048$ bei $19,9^\circ$	16,41	31,44	15,03	0,00134	A.-P.-D. 0,00068
$s_2 = 1,0646$ bei $17,2^\circ$		41,91	25,50	0,00206	
		50,92	34,51	0,00444	
		62,96	46,55	0,00664	

Tabelle XIII.

H_2O (destillirt) | ZnSO_4
 H_2O ist positiver Pol; der Strom geht also an der erwärmten Contactstelle von ZnSO_4 zu H_2O .
 (Wild gibt hier die entgegengesetzte Stromrichtung an.)

	t	T	$T - t$	E	Bemerkungen
$s_1 = 0,993$ bei $17,5^0$	22,56	32,46	9,90	0,00064	A.-P.-D.
$s_2 = 1,210$ bei 24^0		42,69	20,13	0,00154	0,00123
		51,37	28,81	0,00261	
		60,46	37,90	0,00394	

Tabelle XIV.

H_2SO_4 | Na_2SO_4
 H_2SO_4 ist positiver Pol; der Strom geht also an der erwärmten Contactstelle von Na_2SO_4 zu H_2SO_4 .

	t	T	$T - t$	E	Bemerkungen
$s_1 = 1,048$ bei $19,9^0$	18,18	35,51	17,33	0,00284	A.-P.-D.
$s_2 = 1,0662$ bei $20,8^0$		40,66	22,48	0,00448	0,00240
		49,93	31,75	0,00560	
		60,30	42,12	0,00771	

Es mögen nun ein paar Versuchsreihen zwischen Chloriden und Sulfaten desselben Metalls folgen. Die Werthe der thermoelectromotorischen Kräfte sind im allgemeinen sehr klein, nur bei der Combination $\text{CuSO}_4|\text{CuCl}_2$ ergaben sich jedenfalls infolge einer chemischen Aenderung des CuCl_2 grössere Potentialdifferenzen.

Tabelle XV.

CuSO_4 | CuCl_2
 CuSO_4 ist positiver Pol; der Strom geht also an der erwärmten Contactstelle vom Chlorid zum Sulfat.

	t	T	$T - t$	E	Bemerkungen
a)	18,03	33,78	15,75	0,00159	A.-P.-D.
$s_1 = 1,098$ bei $18,5^\circ$		43,91	25,88	0,00267	0,00143
$s_2 = 1,0505$ bei 20°		54,10	36,07	0,00306	
		66,78	48,75	0,00362	

	t	T	$T - t$	E	Bemerkungen
b)	22,05	34,61	12,56	0,00105	A.-P.-D.
$s_1 = 1,192$ bei 19°		51,71	29,66	0,00265	0,00208
$s_2 = 1,066$ bei $22,2^\circ$		63,51	41,46	0,00338	
c)	17,56	22,84	5,28	0,00074	A.-P.-D.
$s_1 = 1,192$ bei 19°		31,78	14,22	0,00200	0,00116
$s_2 = 1,167$ bei 22°		41,26	23,70	0,00218	
		53,08	35,52	0,00467	

Tabelle XVI.

Na_2SO_4 ist positiver Pol; der Strom geht also an der erwärmten Contactstelle vom Chlorid zum Sulfat.

	t	T	$T - t$	E	Bemerkungen
a)	17,71	24,99	7,28	0,00037	A.-P.-D.
$s_1 = 1,0662$ bei $20,8^\circ$		35,54	17,83	0,00063	0
$s_2 = 1,0706$ bei $18,3^\circ$		43,62	25,91	0,00069	
		54,99	37,28	0,00098	
		64,53	46,82	0,00127	
b)	18,54	22,43	3,89	0,00005	A.-P.-D.
$s_1 = 1,087$ bei $23,6^\circ$		33,59	15,05	0,00015	0
$s_2 = 1,113$ bei 23°		43,32	24,72	0,00082	
		51,76	32,22	0,00114	

Die Tabellen XV und XVI lassen erkennen, dass bei Erwärmung der Contactstelle das Sulfat stets thermoelectrisch zum positiven Pol wird, das Chlorid zum negativen. Das gleiche Resultat ergab sich auch bei Prüfung der Combination $\text{H}_2\text{SO}_4|\text{HCl}$. Ich unterlasse es jedoch, die Versuchsreihen für dieses Element anzuführen, da die hier mittelst der Compensationsmethode ausgeführten Messungen zwar entschieden obiges Verhalten erkennen lassen, aber im allgemeinen Verlaufe eine sehr grosse Unbeständigkeit zeigen, sodass auf grössere Werthe öfter wieder kleinere folgen, ein Umstand, den ich zum grossen Theil auf Rechnung der Anwendung der Compensationsmethode setze und ferner darauf, dass stets eine Säure mit den Electroden direct in Berührung war.

Bei den Untersuchungen über das thermoelectrische Ver-

halten von Chloriden habe ich es am zweckmässigsten gefunden, die Electroden stets mit Chlornatriumlösung in Berührung zu bringen; es ist daher bei fast allen Combinationen der eine Electrolyt Chlornatriumlösung. Bei anderen Zusammenstellungen waren bei weitem nicht so regelmässige Werthe erzielt worden; vor allem gilt dies für einige Combinationen mit CuCl_2 , solange dasselbe aussen in den Näpfen sich befand. Es bildete sich hierbei jedenfalls, da Kupferelectroden angewandt wurden, aus dem Chlorid CuCl_2 das Chlorür Cu_2Cl_2 , wodurch die Unregelmässigkeiten bedingt sind. Auch zeigte sich in diesem Falle stets, dass die Electroden mehr oder minder angegriffen waren. Bei den in der folgenden Tab. XVII angeführten Versuchen befand sich jedoch die Kupferchloridlösung stets in dem durch die Membranen verschlossenen Rohr; überdies wurde eine Kochsalzlösung von hohem Salzgehalt gewählt. Trotz der angewandten Vorsicht zeigten die anfänglichen Potentialdifferenzen meist eine beträchtliche Höhe, was leider nicht verhindert werden konnte.

Tabelle XVII.

 CuCl_2

NaCl

CuCl_2 ist positiver Pol; der Strom geht also an der erwärmten Contactstelle von NaCl zu CuCl_2 .

	t	T	$T - t$	E	Bemerkungen
a)	21,59	33,93	12,34	0,00033	A.-P.-D.
$s_1 = 1,066$ bei $22,2^\circ$		52,06	30,47	0,00154	0,00419
$s_2 = 1,186$ bei 23°		62,39	40,80	0,00296	
b)	21,32	33,73	12,41	0,00080	A.-P.-D.
$s_1 = 1,104$ bei $22,8^\circ$		50,88	29,56	0,00301	0,00430
$s_2 = 1,186$ bei 23°		61,16	39,84	0,00715	
c)	21,53	37,58	16,05	0,00769	A.-P.-D.
$s_1 = 1,167$ bei 22°		54,51	32,89	0,01262	0,00339
$s_2 = 1,186$ bei 23°		62,89	41,36	0,01484	

Tabelle XVIII.

NaCl

(NH₄)Cl

NaCl ist positiver Pol; der Strom geht also an der erwärmten Contactstelle von (NH₄)Cl zu NaCl.

	t	T	$T - t$	E	Bemerkungen
a)	22,15	33,83	11,68	0,00124	A.-P.-D.
$s_1 = 1,195$ bei 22,0°		42,92	20,77	0,00192	0,00271
$s_2 = 1,062$ bei 21,4°		53,40	31,25	0,00271	
		62,48	40,33	0,00322	
b)	22,05	33,63	11,58	0,00145	A.-P.-D.
$s_1 = 1,195$ bei 22°		53,32	31,27	0,00254	0,00164
$s_2 = 1,0792$ bei 23°		63,36	41,31	0,00357	
c)	18,60	34,55	15,95	0,00258	A.-P.-D.
$s_1 = 1,113$ bei 23°		41,70	23,10	0,00416	0,00189
$s_2 = 1,028$ bei 20,4°		51,80	33,20	0,00456	

Tabelle XIX.

CaCl₂

NaCl

CaCl₂ ist positiver Pol; der Strom geht an der erwärmten Contactstelle von NaCl zu CaCl₂.

	t	T	$T - t$	E	Bemerkungen
a)	19,34	35,62	16,28	0,00197	A.-P.-D.
$s_1 = 1,065$ bei 21,2°		51,84	32,50	0,00409	0
$s_2 = 1,195$ bei 22,0°		61,81	42,47	0,00507	
b)	20,41	35,26	14,85	0,00134	A.-P.-D.
$s_1 = 1,0964$ bei 20,9°		51,44	31,03	0,00269	0,00059
$s_2 = 1,195$ bei 22°		60,63	40,22	0,00418	
c)	20,49	35,82	15,33	0,00030	A.-P.-D.
$s_1 = 1,122$ bei 21°		54,46	30,97	0,00104	0,00010
$s_2 = 1,195$ bei 22°		62,25	41,76	0,00178	
d)	17,45	32,18	14,73	0,00138	A.-P.-D.
$s_1 = 1,065$ bei 21,2°		45,28	27,83	0,00216	0,00012
$s_2 = 1,134$ bei 18,5°		59,31	41,86	0,00271	
		70,49	53,04	0,00379	

Tabelle XX.

 BaCl_2 NaCl

BaCl_2 ist positiver Pol; der Strom geht an der erwärmten Contactstelle von NaCl zu BaCl_2 .

	t	T	$T - t$	E	Bemerkungen
a)	18,50	33,47	14,97	0,00304	A.-P.-D.
$s_1 = 1,080$ bei $18,2^\circ$		42,82	24,32	0,00543	0,00012
$s_2 = 1,195$ bei 22°		51,41	32,91	0,00681	
		63,62	45,12	0,00780	
b)	19,70	31,93	12,23	0,00109	A.-P.-D.
$s_1 = 1,110$ bei $19,8^\circ$		40,99	21,29	0,00320	0
$s_2 = 1,195$ bei 22°		52,84	33,14	0,00448	
		62,88	43,18	0,00590	
c)	19,32	32,45	13,13	0,00229	A.-P.-D.
$s_1 = 1,1605$ bei $19,2^\circ$		41,37	22,05	0,00409	0
$s_2 = 1,180$ bei 18°		50,01	30,69	0,00558	
		61,56	42,24	0,00793	

Tabelle XXI.

 SrCl_2 NaCl

SrCl_2 ist positiver Pol; der Strom geht an der erwärmten Contactstelle von NaCl zu SrCl_2 .

	t	T	$T - t$	E	Bemerkungen
a)	18,50	32,21	13,71	0,00172	A.-P.-D.
$s_1 = 1,068$ bei $18,8^\circ$		41,42	22,92	0,00352	0,00069
$s_2 = 1,192$ bei $20,6^\circ$		49,72	31,22	0,00451	
		60,47	41,97	0,00665	
b)	18,28	32,97	14,69	0,00066	A.-P.-D.
$s_1 = 1,1205$ bei $18,3^\circ$		41,57	23,29	0,00213	0
$s_2 = 1,192$ bei $20,6^\circ$		50,47	32,19	0,00370	
		61,02	42,74	0,00493	
c)	17,66	32,19	14,53	0,00053	A.-P.-D.
$s_1 = 1,174$ bei $20,4^\circ$		42,95	25,29	0,00268	0,00026
$s_2 = 1,192$ bei $20,6^\circ$		52,16	34,50	0,00342	
		61,42	43,76	0,00461	

Tabelle XXII.

HCl

NaCl

HCl ist positiver Pol; der Strom geht also an der erwärmten Contactstelle von NaCl zu HCl.

	t	T	$T - t$	E	Bemerkungen
a)	19,41	34,22	14,81	0,00289	A.-P.-D.
$s_1 = 1,048$ bei 20°		41,27	21,86	0,00592	0,00023
$s_2 = 1,192$ bei $20,6^\circ$		50,41	31,00	0,00901	
		60,25	40,84	0,00986	
b)	18,50	32,86	14,36	0,00146	A.-P.-D.
$s_1 = 1,061$ bei 20°		42,99	24,49	0,00450	0
$s_2 = 1,192$ bei $20,6^\circ$		50,57	32,07	0,00641	
		61,77	43,27	0,00837	

Tabelle XXIII.

 H_2O (destillirt)

NaCl

H_2O ist positiver Pol; der Strom geht also an der erwärmten Contactstelle von NaCl zu H_2O .

	t	T	$T - t$	E	Bemerkungen
$s_1 = 0,998$ bei $17,3^\circ$	18,39	32,53	14,14	0,00122	A.-P.-D.
$s_2 = 1,192$ bei 22°		40,34	21,95	0,00248	0
		50,78	32,39	0,00338	
		61,52	43,13	0,00426	

Bei einer Reihe von anderen Combinationen muss ich mich auf eine Mittheilung über die Richtung des entstehenden Thermostromes beschränken; ich habe dieselben nämlich mittelst der Compensationsmethode untersucht und dabei meistens grosse Unregelmässigkeiten in den Werthen der electromotorischen Kräfte gefunden. Jedoch lassen die gemessenen Grössen im allgemeinen eine Zunahme der thermoelectromotorischen Kräfte mit einer Zunahme der Temperaturdifferenz deutlich erkennen. Dieses Verhalten habe ich auch stets bei der Abkühlung der erwärmten Contactstelle bestätigt gefunden, wobei ich nicht mehr die thermoelectromotorischen Kräfte mittelst der Compensationsmethode ermittelte, sondern das Flüssigkeitsthermoelement unmittelbar in den Stromkreis meines Galvanometers einschaltete und

so von Zeit zu Zeit durch einen kurz dauernden Stromschluss die Stromstärke des Thermoelementes notirte.

Die in Frage stehenden Salze sind in der Reihe:

so angeordnet, dass in irgend einer Combination aus zweien dieser Salze stets ein Thermostrom in der Richtung vom links zum rechts stehenden Salze entsteht, dass also HCl in Berührung mit allen übrigen in thermoelectrischer Hinsicht als positiver Pol erscheint.

Resultate.

Wenn nun auch die in obigen Tabellen gegebenen Grössen jedenfalls nur angenäherte, innerhalb beträchtlicher Grenzen variirende Werthe der wahren thermoelectrischen Kräfte zwischen den betrachteten Electrolyten sind, da ja nicht einmal zwei Versuche selbst bei Anwendung der peinlichsten Sorgfalt unter genau den gleichen begleitenden Umständen ausgeführt werden, und bei jeder Messung andere Einflüsse sich geltend machen können, so geben dieselben wenigstens einen ungefähren Begriff von der Grösse der in Rede stehenden electrischen Erregungen. Man darf daher auch zwischen den Resultaten verschiedener Experimentatoren keine sehr grosse Uebereinstimmung erwarten, denn es werden sich in einem gegebenen Falle nicht einmal alle störenden Einflüsse aufzählen, geschweige denn die dadurch verursachten Abweichungen vom wahren Werthe messend verfolgen lassen.

Nichtsdestoweniger wird man aus vorstehenden Messungen eine Reihe von Schlüssen ziehen können, bei denen es weniger auf die absoluten, als auf die relativen Grössen der thermoelectromotorischen Kräfte ankommt, und die nun zum Schlusse in Kürze zusammengestellt werden sollen. Wegen der besseren Uebersichtlichkeit habe ich für sämmtliche Combinationen nach dem schon oben angeführten Princip Curven construirt, von denen einige auf der beigegebenen Tafel sich verzeichnet finden. Eine allenfallsige anfängliche Potentialdifferenz habe ich bei Zeichnung dieser Curven stets

ausser Acht gelassen, weil dadurch bloß eine Parallelverschiebung der betreffenden Curve bedingt und die Uebersichtlichkeit beträchtlich erschwert wird. Für die als Abscissen gewählten Temperaturdifferenzen sind die $\frac{1}{10}$ Grade, bei den die electromotorischen Kräfte repräsentirenden Ordinaten die $\frac{1}{100000}$ Volt nur schätzungsweise eingetragen.

Auf Grund vorstehender Untersuchungen lassen sich also folgende Sätze aufstellen:

1. Die thermoelectromotorische Kraft eines aus zwei Electrolyten gebildeten Thermoelementes wächst mit der Zunahme der Temperaturdifferenz der Contactstellen.

2. In gleicher Weise nimmt die thermoelectromotorische Kraft wieder ab, wenn die Temperaturdifferenz der Contactstellen sich vermindert.

Hierzu sei bemerkt, dass die bei Abkühlung der erwärmten Contactstelle erhaltenen Potentialdifferenzen stets sehr gut mit den bei Erwärmung ermittelten übereinstimmen. Aus diesem Grunde habe ich es auch unterlassen, diesbezügliche Versuchsreihen anzuführen.

3. Diese durch Erwärmung hervorgerufene Potentialdifferenz ist im allgemeinen dem Temperaturunterschiede der Berührungsstellen nur annähernd proportional.

Dies ist daraus zu ersehen, dass die Curven (cf. Figurentafel) zwar von einer in ihrem Anfangspunkt gezogenen Tangente oder von einer ihre Endpunkte verbindenden Sehne abweichen, dass aber diese Abweichungen meist nicht sehr bedeutend sind.

4. Es scheint für jede der in Berührung gebrachten Lösungen eine Concentration zu existiren, bei welcher in der That diese Proportionalität der thermoelectromotorischen Kraft mit der Temperaturdifferenz der Contactstellen stattfindet.

Zu diesem Schlusse glaube ich deshalb berechtigt zu sein, weil sich die gefundenen Curven öfter durchschneiden, ein Fall, der bei der Combination $\text{NaCl}|\text{NH}_4\text{Cl}$ (cf. a) u. b) Fig. 10) am deutlichsten auftritt, sich aber auch für $\text{NaCl}|\text{CaCl}_2$,

$\text{NaCl}|\text{BaCl}_2$, $\text{NaCl}|\text{SrCl}_2$ (Fig. 8_a, 7_a, 9_a), für $\text{CuSO}_4|\text{Na}_2\text{SO}_4$ und $\text{CuSO}_4|\text{H}_2\text{SO}_4$ (Fig. 6_a, 5_a) unzweifelhaft erkennen lässt, ja für einige dieser Combinationen schon nahezu erreicht ist. Letztere Bemerkung trifft z. B. zu für das Thermoelement $\text{NaCl}|\text{BaCl}_2$ und für $\text{NaCl}|\text{CaCl}_2$.

5. Die thermoelectromotorische Kraft der meisten Combinationen nimmt im allgemeinen zu, wenn der Salzgehalt eines der Electrolyten abnimmt.

So bewirkt in der Combination $\text{CuSO}_4|\text{Na}_2\text{SO}_4$ und $\text{ZnSO}_4|\text{Na}_2\text{SO}_4$ die Abnahme des Gehaltes an Na_2SO_4 eine Zunahme der electromotorischen Kraft; ebenso bedingt die Verminderung des Gehaltes an CaCl_2 , BaCl_2 , SrCl_2 und HCl ein Wachsen der Potentialdifferenz bei Berührung mit Chlor-natriumlösung von gleichbleibendem Concentrationsgrade. Dieses Verhalten lässt sich durch Betrachtung der diesbezüglichen Curven ohne Mühe erkennen.

6. Die thermoelectromotorische Kraft wächst dagegen mit Zunahme des Salzgehaltes eines der Electrolyten bei den Combinationen $\text{H}_2\text{SO}_4|\text{CuSO}_4$, $\text{CuSO}_4|\text{CuCl}_2$, $\text{Na}_2\text{SO}_4|\text{NaCl}$, $\text{NaCl}|\text{CuCl}_2$, $\text{NaCl}|\text{(NH}_4\text{)Cl}$, und zwar gilt dies in der angeführten Reihe stets für den zweiten Electrolyten.

7. Bei Berührung eines Sulfates mit einem Chloride desselben Metalles wird stets das Sulfat in thermoelectrischer Hinsicht zum positiven Pol; dasselbe gilt auch für das Thermoelement $\text{H}_2\text{SO}_4|\text{HCl}$.

8. Die Chloride der alkalischen Erden CaCl_2 , BaCl_2 , SrCl_2 geben in Berührung mit Ammonium- oder Kalium- oder Natriumchlorid stets einen Strom vom letzteren zum Chlorid der alkalischen Erde.

Als Beweis für die Richtigkeit der von mir gefundenen Stromrichtung möge noch angeführt werden, dass Schultz-Sellack¹⁾ ebenfalls bei dem Flüssigkeitsthermoelement

1) Schultz-Sellack, Pogg. Ann. 141. p. 467—469. 1870.

$\text{CaCl}_2 \mid (\text{NH}_4)\text{Cl}$ einen von $(\text{NH}_4)\text{Cl}$ zu CaCl_2 gerichteten Thermostrom beobachtet hat.

9. Im allgemeinen ist die thermoelectrische Erregung zwischen zwei Electrolyten von dem gleichen Sinne wie die electrische Erregung durch blossen Contact.

Diesen Satz habe ich auf Grund einer Vergleichung meiner Resultate mit den für die Contacterregung zwischen Flüssigkeiten gültigen Sätzen gewonnen, die von Fechner¹⁾, Wild²⁾, Schmidt³⁾ und in neuester Zeit von Kittler⁴⁾ aufgestellt worden sind.

10. Der Sinn der thermoelectrischen Erregung zwischen Salzen derselben Säure ist der gleiche, wie bei der einfachen Contacterregung der in den Salzen enthaltenen Metalle.

11. Die von mir untersuchten Chloride lassen sich zu einer Reihe ordnen, sodass der Thermostrom immer von der linken zur rechts stehenden Salzlösung gerichtet ist, wenn Chlornatriumlösung stets den einen der beiden Electrolyten bildet. Diese Reihe ist:

$(\text{NH}_4)\text{Cl}$, KCl , NaCl , CaCl_2 , BaCl_2 , SrCl_2 , CuCl_2 , HCl .

Dabei möchte ich jedoch bemerken, dass diese Anordnung, wie schon oben erwähnt, für jede Combination von irgend zwei Electrolyten gilt, wenn CaCl_2 , BaCl_2 , SrCl_2 aus der Reihe fortgelassen werden. Ich habe zwar zwischen letzteren Salzen sowohl untereinander als in Berührung mit CuCl_2 , resp. HCl ebenfalls Versuche angestellt, habe aber nicht zu befriedigenden Resultaten kommen können, da die Electroden sich dabei stets in ihrem Aussehen verändert zeigten, und infolge dessen keine constante anfängliche Einstellung erreicht werden konnte.

1) Fechner, Pogg. Ann. 48. p. 1 u. 225. 1839.

2) Wild, l. c. p. 383.

3) Schmidt, Pogg. Ann. 109. p. 106. 1860.

4) Kittler, l. c. p. 130. 1881.

Meinem hochverehrten Lehrer, dem verstorbenen Hrn. Prof. Dr. v. Beetz, bin ich für die vielfache Anregung und Unterstützung mit Rath und That, die er mir bei vorstehenden Untersuchungen in zuvorkommenster Weise zu Theil werden liess, zu herzlichstem Danke verpflichtet.

München, im Januar 1886.

V. *Ueber die Electricitätsleitung von Metallpulvern; von F. Auerbach.*

(Hierzu Taf. V Fig. 5.)

Zur Frage der Electricitätsleitung von Metallpulvern ist kürzlich eine Abhandlung des Hrn. Calzecchi-Onesti¹⁾ erschienen, in welcher im Anschlusse an Versuche, die mit Feilspänen verschiedener Metalle angestellt wurden, eine Reihe von Sätzen aufgeführt wird, die das electrische Verhalten derartiger Körper charakterisiren. Der erste und fundamentalste dieser Sätze besagt, dass Metallpulver den electrischen Strom leiten, falls die Dichtigkeit ihrer räumlichen Vertheilung grösser als eine gewisse ist, dass sie dies aber nicht thun, falls ihre Dichtigkeit eine geringere ist. Da dieser Satz mit unseren Vorstellungen von dem Wesen der electrischen Stromleitung schwer vereinbar ist, mit Versuchen aber, welche ich früher gelegentlich über diese Frage angestellt, jedoch damals nicht bekannt gemacht hatte, sogar in directem Widerspruche steht, so habe ich jene Versuche neuerdings wieder aufgenommen und bin noch damit beschäftigt, sie in verschiedenen Richtungen fortzuführen. Da es mir indess angezeigt erscheint, die zahlreichen, hierbei in Betracht kommenden Erscheinungen soweit wie möglich auseinander zu halten, so beschränke ich mich in der vorliegenden Mittheilung auf die Beantwortung der Frage: Gibt es in der That für Metallpulver eine „kritische Dichtigkeit“, oberhalb deren sie den constanten Strom einer galvanischen

1) Calzechi-Onesti, N. Cim. (3) 16. p. 58. 1884.

Donle Fig. 1-10. Maurer Fig. 11-18.