13. *Ueber electrolytische Thermoketten;* *von William Duane.*

Einleitung.

§ 1. In diesem Aufsatz sollen nur diejenigen electrolytischen Ketten besprochen werden, in welchen die beiden Electroden auf derselben Temperatur gehalten werden, und in welchen daher die thermoelectromotorischen Kräfte in den Electrolyten selbst gebildet werden. Solche Ketten sind von verschiedenen Forschern untersucht worden, unter anderen von Wild ¹⁾, Ed. Becquerel ²⁾, Donle ³⁾, Naccari und Battelli ⁴⁾, Bagard. ⁵⁾ Die Untersuchungen dieser Gelehrten haben gezeigt, dass electrolytische Thermoketten die meisten der charakteristischen Eigenschaften gewöhnlicher metallischer Thermoketten besitzen.

Wenn z. B. in der folgenden Kette

die Trennungsfläche T_2 auf der absoluten Temperatur T_2 gehalten wird, während die Trennungsfläche T_1 und die beiden Electroden auf der Temperatur T_1 gehalten werden, so resultirt im allgemeinen eine electromotorische Kraft, die in einer Richtung oder der anderen wirkt, je nach der Natur der beiden Lösungen I und II. Diese electromotorische Kraft nimmt gewöhnlich zu mit dem Temperaturunterschied $T_2 - T_1$, ist aber demselben nicht immer proportional. In manchen Fällen erreicht sie ein Maximum, und bei weiterer Vergrößerung des Temperaturunterschiedes nimmt sie ab gegen Null hin.

1) Wild, Pogg. Ann. **3.** p. 353. 1858; Ann. de Chim. et Phys. (2) **53.** p. 370. 1858.

2) Ed. Becquerel, Ann. de Chim et Phys. (4) **8.** p. 389. 1866.

3) Donle, Wied. Ann. **28.** p. 574. 1886.

4) Naccari u. Battelli, Atti della R. Accademia della scienze di Torino **20.** 1884—1885 u. **25.** 1885—1886.

5) Bagard, Ann. de Chim. et Phys. (7) **3.** p. 83. 1894.

Der Peltiereffect an der Trennungsfläche zweier Electrolyten ist von einer Anzahl von Forschern beobachtet und gemessen worden, darunter sind Schulz-Sellack¹⁾, Hoorweg²⁾, Naccari und Battelli³⁾ und Bagard.⁴⁾ Der Effect folgt, wenigstens annähernd, denselben Gesetzen wie im Falle von Metallen. Bagard hat gezeigt, dass, wenn die electromotorische Kraft ein Maximum erreicht, der Peltiereffect sein Zeichen umkehrt, in Uebereinstimmung mit Thomson's Gleichung:

$$\frac{1}{J} \frac{dE}{dT} = \frac{c}{T},$$

wo E die electromotorische Kraft ist, c die Peltierwärme, T die absolute Temperatur und J das mechanische Wärmeäquivalent. Bagard hat auch gute Beweismomente erhalten für die Anwesenheit eines Thomsons effects in Electrolyten. Mit Hilfe eines empfindlichen Bolometers fand er, dass die Temperatur der Lösung entlang dem Temperaturgefälle ein wenig verschieden war, wenn der Strom in verschiedenen Richtungen floss.

§ 2. Nernst⁵⁾ war der erste, der eine mechanische Theorie für electrolytische Thermoketten gegeben hat. Aus der Theorie des osmotischen Druckes und der Wanderung der Ionen entwickelte er die Gleichung

$$E = \frac{u - v}{u + v} R T \log \frac{c_1}{c_2}$$

für die electromotorische Kraft an der Trennungsfläche zwischen zwei Lösungen von derselben Substanz, aber verschiedener Concentration. In dieser Formel sind u und v die Wanderungsgeschwindigkeiten der positiven bez. negativen Ionen, c_1 und c_2 die beiden Concentrationen und R die Gasconstante. Wenn wir diese Formel auf die beiden Contactflächen in Kette (1) anwenden, so erhalten wir als die gesammte electromotorische Kraft der Kette, vorausgesetzt, dass die Summe electromotorischer Kräfte, die möglicherweise in

1) Schulz-Sellack, Pogg. Ann. **13**. p. 467. 1870.

2) Hoorweg, Wied. Ann. **9**. p. 573. 1880.

3) Naccari u. Battelli, l. c.

4) Bagard, l. c.

5) Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. **4**. p. 129. 1889.

den Temperaturgefällen wirken, Null ist, wie nach dem Superpositionsgesetz von Nernst zu erwarten wäre (vgl. § 28):

$$(2) \quad E = R \left[\frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} T_1 - \frac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2} T_2 \right] \log \frac{c'}{c''},$$

da die Summe der electromotorischen Kraft an den Electroden verschwindet. In dieser Formel beziehen sich die Unterscheidungszeichen 1 und 2 auf die beiden Contactflächen, und c' und c'' sind die Concentrationen.

Ausgehend von derselben Theorie hat Planck¹⁾ eine allgemeine Formel für die electromotorische Kraft an einer Trennungsfläche gefunden, welche, wenn die beiden Lösungen verschiedene gelöste Substanzen enthalten, aber von derselben Concentration sind, auf

$$(3) \quad E = R T \log \frac{u' + v''}{u'' + v'}$$

reducirt wird, wo die Zeichen ' und '' sich auf die beiden Lösungen beziehen.

§ 3. Die Theorie des osmotischen Druckes und der Wanderung der Ionen erfordert, dass in solchen Fällen, wie diesen, der Electrolyt gänzlich dissociirt ist.

Die Experimente der oben genannten Forscher sind an relativ concentrirten Lösungen gemacht worden, in welchen diese Bedingung nicht erfüllt ist. Die Theorie kann daher nicht streng auf ihre Experimente angewendet werden. So habe ich denn, auf Hrn. Nernst's Anrathen, die auf den folgenden Seiten skizzirte Arbeit unternommen, bei welcher nur verdünnte Lösungen benutzt wurden, in der Hoffnung, Ergebnisse zu erhalten, auf welche die Formel Anwendung finden würde und durch welche die Wahrheit der Theorie erprobt werden könnte.

Mit Vergnügen nehme ich Veranlassung, Hrn. Prof. Nernst für die Güte zu danken, mit der er mir nicht nur die Arbeit vorgeschlagen, sondern auch während ihres Verlaufs mich durch nützliche Winke unterstützt hat.

1) Planck, Wied. Ann. 40. p. 561. 1890.

Beschreibung des Apparates.

§ 4. Alle Ketten, mit welchen ich experimentirte, waren von der Form (1). Lösung II enthielt entweder dieselbe gelöste Substanz wie Lösung I, war aber concentrirter (Ketten des „ersten Typus“); oder die beiden Lösungen waren von derselben Concentration, enthielten aber verschiedene gelöste Substanzen (Ketten des „zweiten Typus“). Der Apparat, der bei der Messung der electromotorischen Kräfte angewendet wurde, war folgendermaassen eingerichtet:

Zwei Bechergläser, *A* und *C* (Fig. 1), wurden ausgewählt, das eine erheblich grösser als das andere. Das Becherglas *A* wurde innerhalb des Becherglases *C* angebracht, in der Stellung, wie die Figur zeigt. Ein anderes Becherglas *B* wurde in einer kleinen Entfernung von den beiden ersten aufgestellt und mit *C* durch die Glasröhre *E* verbunden. Alle drei Bechergläser und die Röhre *E* wurden mit der Lösung I gefüllt. Das Becherglas *A*, obgleich in der Figur als nur ein Glas dargestellt, war in Wirklichkeit eine Combination von zweien, von denen das eine sehr wenig kleiner war als das andere. Sie waren ineinander gestellt und so durch Stückchen Siegellack befestigt, dass eine Luftschicht zwischen ihnen war, die sie vollständig voneinander trennte. Dies zum Schutz gegen die Möglichkeit, dass electriche Ströme aus dem Becherglas *A* über dessen feuchten Rand in das Becherglas *C* fliessen. Das Reservoir *D* enthielt Lösung II. Zwei Glasröhren wurden daran befestigt und nach unten gebogen, die eine in das Becherglas *A* und die andere in das Becherglas *B*. Diese Röhren waren bei *a* und *b* wieder nach oben gebogen und endeten in kleinen Löchern, durch welche die Lösungen in Contact gebracht wurden.

Fig. 1.

§ 5. Um unnütze Diffusion zu verhindern, während der Apparat nicht in Gebrauch war, wurden zwei umgekehrte, luftdichte Schalen (von denen eine in Fig. 2 dargestellt ist) so eingerichtet, dass sie, je eine über dem Ende jeder Röhre, bei *a* und *b* in Fig. 1, heruntergelassen und nach oben gezogen werden konnten. Wurden die Schalen heruntergelassen, so drängten sie die Flüssigkeiten weg von den Oeffnungen in den Röhren und trennten so die Lösungen vollständig.

§ 6. Zwei Quecksilberelectroden mit über ihren Oberflächen angebrachten Calomelschichten tauchten in die Lösungen in den Bechergläsern *A* und *C*. Jede Electrode bestand aus einer Glasröhre, die in der Form wie in Fig. 3 gebogen war. Der gekrümmte Theil der Röhre enthielt eine

Fig. 2.

Fig. 3.

genügende Menge Quecksilber, um die beiden Enden vollständig voneinander zu trennen und die Lösung I, welche das kürzere Ende anfüllte, zu verhindern, in das längere überzugehen. Auf die Oberfläche des Quecksilbers in dem kürzeren Theil war etwas Calomel gestreut, und am Endpunkte

dieses Theiles war ein kleines Loch, durch welches die Verbindung mit der Lösung in Becherglas *A* oder *C*, jedem Falle entsprechend, hergestellt wurde. Durch das andere Ende der Röhre ging ein Platindraht, der lang genug war, das Quecksilber zu erreichen, aber nicht lang genug, um vollständig durch dasselbe hindurchzugehen.

§ 7. Es ist klar, dass durch diese Einrichtung eine Kette geschaffen wurde von der in dem Schema (1) dargestellten Form. Die beiden Contactflächen T_1 und T_2 waren an oder nahe den capillaren Oeffnungen *a* und *b*. Um die Temperatur der Oberfläche bei *b* zu erhöhen, wurde das Becherglas *B* in ein (in der Figur nicht dargestelltes) Wasserbad gesetzt, welches durch einen Bunsenbrenner erwärmt wurde. Die Temperatur jeder Trennungsfläche der Lösungen wurde durch ein mit einer feingetheilten Scala versehenes Thermometer bestimmt, das so angebracht war, dass seine Kugel so

nahe als möglich an den Oeffnungen bei *a* bez. *b* (Fig. 1) lag. Gerade vor jeder Messung wurde natürlich das Wasser in dem Bade und die Lösung in dem Becherglas umgerührt, sodass die Temperatur der Lösung so gleichmässig wie möglich war.

§ 8. Die electromotorische Kraft an der Oberfläche der Electroden waren entgegengesetzt gerichtet, und würden, wenn sie von genau derselben Grösse gewesen wären, sich gegenseitig vollständig aufgehoben haben. Es war thatsächlich unmöglich, zwei Electroden von genau denselben electromotorischen Kräften herzustellen. Sogar Quecksilberelectroden mit über ihre Oberflächen gestreutem Calomel differirten manchmal um mehrere zehntausendstel Volt. Die Formeln (2) und (3) geben die Summe der electromotorischen Kräfte an den beiden Trennungsflächen der Lösungen und lassen ausser Betracht die an den Oberflächen der Electroden, und daher würde die Differenz zwischen den letzteren, wenn nicht bestimmt und in Anrechnung gebracht, einen sehr grossen Fehler in den Resultaten veranlassen haben, besonders da die gesammten electromotorischen Kräfte der Kette selbst oft nicht grösser waren, als einige Zehntausendstel Volt. Vor und nach jeder Messung wurden daher die Differenzen zwischen den electromotorischen Kräften an den Electroden folgendermaassen gemessen: Während die beiden Glasschalen unten und die Lösungen vollständig bei *a* und *b* getrennt waren, wurden die Lösungen in *A* und *C* mit Hülfe eines kleinen gebogenen Glasrohres verbunden, das mit derselben Lösung wie die in *A* und *C* gefüllt und quer zwischen den beiden Bechergläsern angebracht war. Eine Verbindung war so zwischen den beiden Electroden durch eine Lösung von durchweg derselben Concentration und Temperatur hergestellt. Die electromotorischen Kräfte der Kette, mit Hülfe dieser Einrichtung gemessen, waren daher die Differenz zwischen den electromotorischen Kräften an den Electroden, vermehrt um irgendwelche electromotorischen Kräfte, die auf Thermoeffecte oder andere Ursachen zurückzuführen sind, welche in den Leitungsdrähten entstanden sein mögen. Die Differenz zwischen dieser electromotorischen Kraft und der nach Entfernung des kleinen Glasröhrchens und Hebung der Glasschalen gemessenen electromotorischen Kraft war offenbar die Summe der electromotorischen Kräfte der

Lösungen allein, d. h. derjenigen, auf welche sich diese Untersuchung bezieht.

§ 9. Alle electromotorischen Kräfte wurden mit Hilfe der „Null“- oder „Compensations“-Methode gemessen, einer Methode, die zu wohl bekannt ist, um hier beschrieben zu werden. Es genügt zu sagen, dass die electromotorischen Kräfte mit einer normalen Clarkkette verglichen wurden mit Hilfe eines empfindlichen Thomsongalvanometers, und dass sie bis zu einigen Milliontel Volt bestimmt wurden.

Messungen an Ketten des „ersten Typus“.

§ 10. Die electromotorischen Kräfte mehrerer Ketten, welche durchweg dieselbe gelöste Substanz, aber in verschiedener Concentration enthielten, und die Resultate der Experimente sind in den folgenden Tabellen verzeichnet. Die erste Tabelle enthält die Messungen an einer Chlorkaliumkette. Die Temperaturen t_1 und t_2 der beiden Contactflächen sind nach der Celsiusscala gegeben. Die electromotorischen Kräfte $\mathcal{E}$ sind in Volts gegeben und sind corrigirt mit Rücksicht auf die electromotorischen Kräfte der Electroden. Die electromotorischen Kräfte, welche in der Kette einen von der kalten zu der warmen Oberfläche fliessenden Strom verursachen würden, habe ich positive genannt.

Tabelle I.

Lösung I KCl 0,01 = normal

Lösung II KCl 0,1 = normal

t_1	t_2	$t_1 - t_2$	Electromotor. Kräfte	
			beobachtet	berechnet
15,3	24,8	9,5	$-1,97 \times 10^{-4}$	$-1,85 \times 10^{-4}$
15,5	32,1	16,6	$-3,55 \times 10^{-4}$	$-3,29 \times 10^{-4}$
15,7	42,1	26,4	$-4,76 \times 10^{-4}$	$-5,37 \times 10^{-4}$
15,9	48,5	32,6	$-6,35 \times 10^{-4}$	$-6,74 \times 10^{-4}$

Die folgende Tabelle enthält die Resultate von Experimenten an einer Chlornatriumkette.

Tabelle II.

Lösung I NaCl 0,01 = normal

Lösung II NaCl 0,1 = normal

t_1	t_2	$t_1 - t_2$	Electromotor. Kräfte	
			beobachtet	berechnet
11,7	23,3	11,6	$-0,97 \times 10^{-4}$	$-0,96 \times 10^{-4}$
11,9	31,7	19,8	$-1,21 \times 10^{-4}$	$-1,42 \times 10^{-4}$
12,1	41,8	29,7	$-1,63 \times 10^{-4}$	$-1,94 \times 10^{-4}$
12,3	52,2	39,9	$-2,24 \times 10^{-4}$	$-1,94 \times 10^{-4}$

§ 11. Die electromotorischen Kräfte sind für die letzte Columnne der obigen Tabellen nach Formel (2) berechnet worden. Die Berechnung geschah wie folgt: Die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen sind mit der molecularen Leitfähigkeit λ und der Ueberführungszahl n einer unendlich verdünnten Lösung durch die folgenden Gleichungen verbunden:

$$(4) \quad \begin{cases} u = \lambda (1 - n) \\ a = \lambda n \end{cases}$$

folglich

$$\frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} = 1 - 2n_1 \quad \text{und} \quad \frac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2} = 1 - 2n_2,$$

wo n_1 und n_2 die Ueberführungszahlen bei der Temperatur t_1 bez. t_2 bedeuten.

Durch Substitution dieser Werthe wird Formel (2):

$$(5) \quad E = R[(1 - 2n_1)T_1 - (1 - 2n_2)T_2] \log \frac{c'}{c''}.$$

Die Veränderung der Ueberführungszahlen mit der Temperatur ist noch nicht genau untersucht worden. Wenn wir annehmen, wie es in der Regel geschieht, dass sie eine lineare Function der Temperatur ist, so haben wir

$$n_1 = n[1 + \alpha(t - 18^\circ)],$$

daher:

$$n_1 = n[1 + \alpha(t_1 - 18^\circ)] \quad \text{und} \quad n_2 = n[1 + \alpha(t_2 - 18^\circ)],$$

und die Formel wird:

$$(6) \quad E = R\{(T_1 - T_2)(1 - 2n) - 2n\alpha[T_1(t_1 - 18^\circ) - T_2(t_2 - 18^\circ)]\} \log \frac{c'}{c''}.$$

Diese Formel giebt die electromotorische Kraft in Ausdrücken für die Differenz zweier Quantitäten, welche thatsächlich gewöhnlich gross sind verglichen mit jener Differenz. Einer

der Ausdrücke (der zweite) enthält den Temperaturcoefficienten α als Factor, und der andere nicht, sodass ein Fehler im Werthe von α einen enorm grossen Fehler in der Berechnung der electromotorischen Kraft ausmachen würde. Daher schien es am besten, den Werth von α zu bestimmen, der am besten zu den beobachteten electromotorischen Kräften passen würde, und dann zuzusehen, ob dies ein möglicher Werth wäre oder nicht. Demgemäss wurden die Werthe von α , welche die vier electromotorischen Kräfte in der ersten Tabelle ergeben würden, berechnet und ihr Durchschnitt ist

$$\alpha = 0,000\,253.$$

Der bei der Rechnung benutzte Werth der Ueberführungszahl war

$$n = 0,511,$$

d. h. der von Kohlrausch¹⁾ für Chlorkalium angegebene.

Die electromotorischen Kräfte in der letzten Columnne der Tabelle wurden nach diesen Werthen von α und n berechnet und, in Anbetracht dessen, dass sie ausserordentlich klein sind, ist die Uebereinstimmung zwischen Beobachtung und Rechnung sehr gut.

§ 12. Wir können uns durch die folgende Rechnung überzeugen, dass das Obige ein möglicher Werth von α ist. Aus der zweiten der Gleichungen (4) haben wir

$$v = \lambda n,$$

folglich durch Differentiation in Bezug auf die Temperatur t

$$\frac{dv}{dt} = \lambda \frac{dn}{dt} + n \frac{d\lambda}{dt}$$

oder

$$v \alpha_v = \lambda n \alpha_n + n \lambda \alpha_\lambda$$

oder

$$\alpha_v = \alpha_n + \alpha_\lambda$$

wo α_v , α_n und α_λ die Temperaturcoefficienten von v bez. n bez. λ sind.

1) F. Kohlrausch, Wied. Ann. 50. p. 385. 1893.

Der Temperaturcoefficient der Leitfähigkeit ist nach Désguisne¹⁾ $\alpha_1 = 0,02194$, woraus für den Temperaturcoefficienten von v folgt:

$$\alpha_v = 0,02219.$$

Ostwald²⁾ giebt als den Werth von v für Chlor, bei einer Temperatur von 18°, 62,4, und wenn wir seinen Werth bei 25° mit Hülfe des obigen Coefficienten berechnen, so erhalten wir 72,09, während Ostwald für dieselbe Temperatur 72 angiebt. Die Verschiedenheit der beiden Werthe liegt sehr wohl im Bereiche der Fehler beim Experimentiren, so dass, inwiefern man nach den besten vorliegenden Ergebnissen urtheilen kann, der oben angegebene Werth für α sehr wohl möglich ist.

§ 13. Aehnlich ist im Falle der zweiten Tabelle, die die Resultate von Experimenten mit einer Chlornatriumkette enthält, der Durchschnittstemperaturcoefficient

$$\alpha = - 0,000\,485$$

und mit diesem Werthe wurden die Ergebnisse in der letzten Columne der Tabelle berechnet. Die in der Rechnung angewendete Ueberführungszahl war die aus Kohlrausch's Wanderungsgeschwindigkeiten sich ergebende, nämlich

$$n = 0,606.$$

§ 14. Aus den vorhergehenden Paragraphen leuchtet ein, dass es möglich ist, einen Werth für den Temperaturcoefficienten der Ueberführungszahl zu finden, der innerhalb der Versuchsfehler bei den besten vorliegenden Ergebnissen liegt und der, substituirt in Formel (6), electromotorische Kräfte ergeben wird, welche mit den beobachteten sowohl in der Grösse als auch in der Richtung übereinstimmen. Dies macht die Formel plausibel, ist jedoch kaum ein völlig überzeugender Beweis derselben. Die Theorie wird aber zu einem sehr hohen Grade der Wahrscheinlichkeit erhoben durch die in den folgenden Paragraphen zu beschreibenden Resultate, in welchen die Versuchsfehler nicht so gross sind.

1) Désguisne, Doctordissertation, Strassburg 1895.

2) Ostwald, Chemische Energie p. 674. 1893.

§ 15. Tab. III enthält die Resultate von Experimenten mit einer Salzsäurekette.

Tabelle III.¹⁾

Lösung I HCl 0,114 = normal

Lösung II HCl 0,009 = normal

t_1	t_2	$t_2 - t_1$	Electromotor. Kräfte	
			beobachtet	berechnet
13,2	22,2	9,0	$2,24 \times 10^{-4}$	$2,36 \times 10^{-4}$
13,4	33,4	20,0	$4,28 \times 10^{-4}$	$4,38 \times 10^{-4}$
13,5	43,3	29,8	$5,40 \times 10^{-4}$	$5,37 \times 10^{-4}$
13,7	54,2	40,5	$5,46 \times 10^{-4}$	$5,56 \times 10^{-4}$
13,9	63,6	49,7	$4,79 \times 10^{-4}$	$4,77 \times 10^{-4}$
14,1	72,2	58,1	$3,42 \times 10^{-4}$	$3,89 \times 10^{-4}$

Die electromotorischen Kräfte in der letzten Columnne wurden aus Formel (5) berechnet wie vorher. In diesem Falle ist es *nicht* nothwendig, den Werth von α aus der Tabelle zu bestimmen, da er direct aus dem Werth von α für Chlornatrium und aus den von Déguisne angegebenen Temperaturcoefficienten der Leitfähigkeit berechnet werden kann. Wir haben, wie vorher

$$\alpha'_v = \alpha'_n + \alpha'_\lambda$$

$$\alpha''_v = \alpha''_n + \alpha''_\lambda$$

wo die einzelnen Striche sich auf Chlornatrium, die doppelten auf Salzsäure beziehen. Da jedoch das negative Ion in beiden Lösungen dasselbe ist, so ist

$$\alpha''_v = \alpha'_v$$

und

$$\alpha''_n = \alpha'_n + \alpha'_\lambda - \alpha''_\lambda.$$

Die Temperaturcoefficienten für die Leitfähigkeit von Chlornatrium (α'_λ) und Salzsäure (α''_λ) sind 0,02273 bez. 0,01724, wenn wir die verdünnteste von Déguisne benutzte Lösung nehmen und den das Quadrat der Temperatur enthaltenden Ausdruck vernachlässigen. Der oben für die Ueberführungs-

1) Diese Tabelle ist bereits in der k. preuss. Akad. d. Wissensch. zu Berlin 30. Juli 1896 veröffentlicht. Die Werthe der letzten Columnne werden aber in den beiden Fällen nicht in derselben Weise berechnet; vgl. § 15.

zahl von Chlornatrium α'_n gefundene Temperaturcoefficient ist
 $-0,000485$, woraus wir

$$\alpha''_n = 0,00500$$

als den Werth für Salzsäure erhalten. Mit diesem Werthe von α sind die Resultate in der letzten Columnne der obigen Tabelle berechnet worden.

§ 16. Die electromotorischen Kräfte im Falle der Salzsäurekette differiren von den vorher gemessenen in zwei wichtigen Punkten, welche beide von der Theorie vollständig bestätigt werden. Zunächst sind die electromotorischen Kräfte entgegengesetzt gerichtet. Sie würden einen Strom hervorbringen, der von der kalten Trennungsfläche durch die Kette nach der warmen fliesst, wenn man den äusseren Kreis schliesst, d. h. sie sind der herrschenden Ausdrucksweise nach positiv, während diejenigen für Chlorkalium und Chlornatrium negativ sind. Zweitens erreicht die electromotorische Kraft ein sehr entschiedenes Maximum, wenn die höhere Temperatur etwa 50° beträgt.

§ 17. Beim ersten Gedanken scheint es, als ob solch ein Maximum theoretisch kaum möglich wäre. Bei Ausführung der Rechnung jedoch fand ich, dass die berechneten Werthe recht genau mit den beobachteten übereinstimmten. In der That ist es leicht, sich zu überzeugen, dass die electromotorische Kraft ein Maximum erreichen kann, wenn man die analytische Bedingung für solch ein Maximum untersucht. Diese Bedingung ist, dass die erste Ableitung verschwinde. Wenn man annimmt, dass T_1 constant ist und Gleichung (5) in Bezug auf T_2 differenzirt, so erhält man

$$\frac{dE}{dT_2} = R \left[1 - 2n_2 - 2T_2 \frac{dn_2}{dT_2} \right] \log \frac{c'}{c''}$$

und wenn bei irgend einer Temperatur diese Parenthese verschwindet, so muss an diesem Punkte ein Maximum oder Minimum sein (in diesem Falle ein Maximum). Wenn wir die oben angegebenen Werthe für n_2 und $dn_2/dT_2 = n\alpha$ substituiren, so finden wir, dass der Differentialcoefficient dE/dT_2 verschwindet für

$$T_2 = 324 \quad \text{oder} \quad t = 51.$$

Folglich müsste, wenn die warme Oberfläche auf einer Temperatur von 51° ist, die electromotorische Kraft ein Maximum sein, und dies stimmt sehr gut zu den beobachteten Werthen.

§ 18. In der folgenden Kette enthielt sowohl Lösung I als auch Lösung II Salpetersäure. Das negative Ion in diesem Falle war nicht Chlor, und folglich wurde, um Calomelelectroden zu benutzen, welche die bei weitem constantesten sind, eine Lösung von Salzsäure zu jedem Ende der Kette hinzugefügt, wie das folgende Schema zeigt

Die Kette wurde nur bei T_2 erwärmt, sodass sie im ganzen auf der Temperatur T_1 war, ausgenommen die Contactfläche bei T_2 und ihre unmittelbare Nachbarschaft. Die

Fig. 4.

Electroden wurden für diesen Fall in folgender Weise umgeformt.

Eine kleine Quantität Quecksilber wurde in zwei Reagenzgläser gegossen, welche dann nahe den Bechergläsern A bez. C befestigt wurden. Die Reagenzgläser wurden oberhalb des Quecksilbers mit

Salzsäure (0,01 = normal) gefüllt und mit den Bechergläsern A bez. C durch kleine Glasröhren verbunden, die auch mit derselben Lösung von Salzsäure gefüllt waren; vgl. Fig. 4. Ein feiner, von der Lösung durch eine Glasröhre isolirter Draht ging in das Quecksilber hinab und bildete die electrische Verbindung mit demselben.

Die electromotorischen Kräfte an den Contactflächen a und b (Schema 7) waren entgegengesetzt gerichtet und hoben einander theoretisch auf. Jedoch wurden irgend welche Ungleichheiten in ihnen zugleich mit denen der Electroden gemessen und in Anschlag gebracht, wie in den früheren Fällen (vgl. § 8).

§ 19. Die folgende Tabelle enthält die Resultate der Messungen

Lösung I HNO_3 0,01 = normalLösung II HNO_3 0,1 — normal

t_1	t_2	$t_2 - t_1$	Electromotor. Kräfte	
			beobachtet	berechnet
16,6	28,1	11,5	$5,51 \times 10^{-4}$	$5,15 \times 10^{-4}$
16,8	38,8	22,0	$9,36 \times 10^{-4}$	$9,18 \times 10^{-4}$
17,0	48,5	31,5	$12,45 \times 10^{-4}$	$12,98 \times 10^{-4}$
17,2	59,8	42,6	$14,68 \times 10^{-4}$	$15,08 \times 10^{-4}$

§ 20. Um den Werth des Temperaturcoefficienten der Ueberführungszahl zu finden, können wir den Temperaturcoefficienten für HCl anwenden und folgendermaassen verfahren. In diesem Fall ist das positive Ion dieselbe in jeder Lösung, sodass wir die erste der Gleichungen (4) benutzen müssen, nämlich

$$u = (1 - n) \lambda$$

daher

$$\frac{d u}{d t} = (1 - n) \frac{d \lambda}{d t} - \lambda \frac{d n}{d t},$$

folglich, wenn die einzelnen Striche (') sich auf Salzsäure und die doppelten (") auf Salpetersäure beziehen,

$$(1 - n') \lambda' \alpha'_\lambda - \lambda' n' \alpha'_n = (1 - n'') \lambda'' \alpha''_\lambda - \lambda'' n'' \alpha''_n$$

und

$$\alpha'' = \frac{v'}{v''} \alpha'_n + u (\alpha''_\lambda - \alpha'_\lambda).$$

Die von Déguisne für α'_λ und α'_n angegebenen Werthe sind nahezu gleich und ihre Differenz variirt von 0,00012 bis 0,00032. Nimmt man den Durchschnitt aller Ergebnisse in seinen Tabellen, so erhalten wir

$$\alpha''_\lambda - \alpha'_\lambda = 0,000203,$$

daher

$$\alpha''_n = 0,00441;$$

und hieraus und aus dem aus Kohlrausch's Wanderungsgeschwindigkeiten sich ergebenden Werthe von

$$n = 0,167$$

wurden die electromotorischen Kräfte in der letzten Columne der obigen Tabelle berechnet.

§ 21. In Anbetracht der enormen Grösse der Versuchsfehler, welche aus der besonderen Weise, in welcher die verschiedenen Quantitäten in die Formel eintreten, hervorgeht, ist die Uebereinstimmung zwischen den beobachteten und den berechneten electromotorischen Kräften in den obigen Tabellen ausserordentlich gut. Die Uebereinstimmung zwischen den verschiedenen Tabellen, insofern der Temperaturcoefficient der Ueberführungszahl für eine Tabelle aus den Ergebnissen einer anderen berechnet werden kann, ist ebenfalls sehr befriedigend. Diese letztere Uebereinstimmung ist eher besser, als die Versuchsfehler erwarten lassen, und muss daher als mehr oder weniger zufällig angesehen werden. Um persönliche Irrthümer so sehr als möglich zu verhüten, maass ich in jedem Falle die electromotorischen Kräfte, bevor ich sie berechnete, und daher erhebt die Uebereinstimmung mit den Rechnungen, besonders da die Theorie solch ein wichtiges Merkmal wie ein gut bestimmtes Maximum vollständig bestätigt, Nernst's Gleichungen zu einem sehr hohen Grade der Wahrscheinlichkeit.

Messungen an Ketten des „zweiten Typus“.

§ 22. Die folgenden Paragraphen beschreiben die Resultate von Experimenten mit Ketten, in welchen die beiden Lösungen I und II von derselben Concentration waren, jedoch verschiedene gelöste Substanzen enthielten. Sonst waren die Ketten dieselben wie vorher, und die Methode der Messung der electromotorischen Kräfte war die in den vorhergehenden Fällen angewendete (§§ 4—9).

§ 23. Die bei den Experimenten erhaltenen Ergebnisse sind aus den folgenden Tabellen zu ersehen.

Tabelle 1.

Lösung I HCl 0,05 = normal

Lösung II NaCl 0,05 = normal

Electromotor. Kraft

t_1	t_2	$t_2 - t_1$	beob.	ber.	Diff.	E.M.K. $\times 10^{-4}$
						$t_2 - t_1$
21,3	33,2	11,9	30,8	3,1	27,7	2,33
21,8	39,4	17,6	44,6	4,8	39,8	2,26
21,4	44,8	23,4	56,9	7,4	49,5	2,12
21,1	52,7	30,6	76,4	8,8	67,8	2,22

Tabelle 2.

Lösung I HCl 0,02 = normal

Lösung II NaCl 0,02 = normal

Electromotor. Kraft

t_1	t_2	$t_2 - t_1$	beob.	ber.	Diff.	$\frac{\text{E.M.K.} \times 10^{-4}}{t_2 - t_1}$
15,4	30	14,6	38,2	4,1	34,1	2,34
15,5	45,6	30,3	77,9	8,9	69,0	2,27

Tabelle 3.

Lösung I KCl 0,02 = normal

Lösung II NaOH 0,02 = normal

Electromotor. Kraft

t_1	t_2	$t_2 - t_1$	beob.	ber.	Diff.	$\frac{\text{E.M.K.} \times 10^{-4}}{t_2 - t_1}$
18,8	39,1	10,3	46,2	2,0	44,7	4,27
18,8	36,9	18,1	79,2	3,4	75,8	4,18
18,8	46,8	28,0	119,0	5,0	114,0	4,07

Tabelle 4.

Lösung I HCl 0,02 = normal

Lösung II KCl 0,02 = normal

Electromotor. Kraft

t_1	t_2	$t_2 - t_1$	beob.	ber.	Diff.	$\frac{\text{E.M.K.} \times 10^{-4}}{t_2 - t_1}$
19,7	29,6	9,9	30,0	3,0	27,0	2,67
20,7	36,9	16,2	47,6	5,3	42,3	2,61
20,8	43,1	22,3	60,6	7,4	53,2	2,39
21,0	50,4	29,4	79,0	10,1	68,9	2,35

Tabelle 5.

Lösung I NaCl 0,02 = normal

Lösung II NaOH 0,02 = normal

Electromotor. Kraft

t_1	t_2	$t_2 - t_1$	beob.	ber.	Diff.	$\frac{\text{E.M.K.} \times 10^{-4}}{t_2 - t_1}$
18,8	31,8	13,0	57,4	2,8	54,6	4,26
18,0	36,1	18,1	76,5	3,5	73,0	4,23
19,0	45,8	26,8	121,7	4,6	117,1	4,37
18,2	50,7	32,5	142,0	5,4	136,6	4,20
19,2	58,4	39,2	175,5	6,2	169,3	4,32

Tabelle 6.

Lösung I NaCl 0,02-normal

Lösung II HNO₃ 0,02-normal

t_1	t_2	$t_2 - t_1$	beob.	ber.	Diff.	Electromotor. Kraft
						$\frac{\text{E.M.K.} \times 10^{-4}}{t_2 - t_1}$
18,5	27,6	8,5	— 25,8	— 1,4	— 24,4	— 2,88
19,3	35,1	15,8	— 57,7	— 2,2	— 55,5	— 3,51
18,6	42,6	24,0	— 95,1	— 4,1	— 91,0	— 3,79
19,5	52,5	33,0	— 130,2	— 6,1	— 124,1	— 3,76

Die beiden ersten Columnen in den obigen Tafeln enthalten die Temperaturen der beiden Trennungsflächen und die dritte ihre Differenz. Die vierte enthält die beobachteten electromotorischen Kräfte und die fünfte die Summe der aus Gleichung (3) (§ 2) berechneten electromotorischen Kräfte, die an den Trennungsflächen wirken.

§ 24. Die Berechnung geschah, wie folgt: Die Formel enthält die Wanderungsgeschwindigkeiten der Ionen. Ihre Werthe bei 18° C. entnahm ich der von F. Kohlrausch¹⁾ gegebenen Tabelle. Sie sind für

Ionen	Wanderungsgeschwindigkeit
Cl	63
OH	165
H	290
Na	41
K	60

Um die electromotorischen Kräfte für andere Temperaturen zu messen, als 18°, ist zu beachten, dass die Wanderungsgeschwindigkeiten nicht einzeln in die Formel eintreten, sondern immer als die Summe zweier Geschwindigkeiten, und dass diese Summe die Leitfähigkeit einer unendlich verdünnten Lösung eines Electrolyten ist. Die Temperaturcoefficienten der Leitfähigkeit bei einer Reihe verdünnter Lösungen verschiedener Electrolyten sind sehr sorgfältig von Déguisne²⁾ gemessen worden, und ich habe seinen Messungen die Werthe für die verdünntesten Lösungen entnommen.

1) F. Kohlrausch, l. c.

2) Déguisne, l. c.

§ 25. Die Formel gilt nur für electromotorische Kräfte an Trennungsflächen und Planck hat sie natürlich nur auf solche angewendet. Wir können sie daher auf unsere Ketten nur unter der Annahme anwenden, dass keine anderen electromotorischen Kräfte vorkommen, als die an den beiden Trennungsflächen. Dass dagegen beträchtliche electromotorische Kräfte in den Temperaturgefällen wirken, ist schon öfters von Hrn. Nernst¹⁾ betont worden. Heben diese Kräfte sich nicht auf, dann ist zu erwarten, dass die Formel die beobachteten electromotorischen Kräfte nicht angeben wird. In der That sieht man leicht, dass durchaus keine Uebereinstimmung herrscht zwischen den beobachteten und den berechneten electromotorischen Kräften in den obigen Tabellen. Dies kommt aller Wahrscheinlichkeit nach *nicht* von der Ungenauigkeit der Formel. Die letztere ist durch strenge mathematische Analyse aus der Theorie der Wanderung der Ionen und des osmotischen Druckes entwickelt und ferner für constante Temperaturen experimentell bestätigt²⁾ worden. Die Versuchsfehler konnten unmöglich so gross sein, dass sie die Differenz zwischen den beobachteten und den berechneten Werthen in den obigen Tabellen decken, da die beobachteten Werthe öfters zehnmal so gross wie die berechneten sind. Wir müssen daher andere Ursachen der Verschiedenheiten suchen, als die Ungenauigkeit der Formel. Electromotorische Kräfte, die nicht in Betracht gezogen worden, müssen irgendwo in der Kette wirken. Diese electromotorischen Kräfte können natürlich nicht in einer Lösung von constanter Concentration und bei constanter Temperatur hervorgebracht werden; sie müssen daher in den Temperaturgefällen in Lösung II und in der rechts befindlichen Lösung I wirken (vgl. Schema (1) § 1).

§ 26. Dass electromotorische Kräfte in den Temperaturgefällen wirken, hätte deshalb vorausgesetzt werden können, weil der Thomsoneffect in Electrolyten, sowohl wie in metallischen Leitern beobachtet worden ist. In der That verlangt

1) Nernst, Zeitschr. f. physik. Chem. 4. p. 169; Vorlesungen im Wintersemester 1895/1896. Sepab. f. d. Naturf.-Vers. in Frankfurt 1896.

2) Planck, l. c. u. Negbauer, Zeitschr. f. physik. Chem. 1. p. 28. 1893.

die gewöhnliche Theorie electrolytischer Leitung, dass solche electromotorische Kräfte existiren, wie aus folgendem zu ersehen ist: Nehmen wir an, dass die Lösung in einer geraden, parallel zu der Axe von x gestellten Röhre enthalten ist. Der osmotische Druck soll p sein, die Concentration c und das electrische Potential P , und diese Quantitäten zusammen mit der absoluten Temperatur T sollen Functionen nur von x und der Zeit sein. Nach Nernst's Theorie ist die Gleichung für die Bewegung der Ionen unter diesen Umständen

$$(8) \quad u \left(\frac{dp}{dx} + c \frac{dP}{dx} \right) = v \left(\frac{dp}{dx} - c \frac{dP}{dx} \right),$$

daher

$$\frac{dP}{dx} = - \frac{u-v}{c(u+v)} \frac{dp}{dx} = - \frac{1-2n}{c} \frac{dp}{dx};$$

aber da

$$p = c R T,$$

so ist

$$\frac{dp}{dx} = c R \frac{dT}{dx},$$

wenn wir c als constant annehmen.

Daher

$$\frac{dP}{dx} = - (1 - 2n) R \frac{dT}{dx}.$$

Integriren wir diesen Ausdruck, so erhalten wir für die gesammte electromotorische Kraft

$$(9) \quad \begin{cases} E = P_2 - P_1 = (1 - 2n) R (t_1 - t_2) \\ \quad + R n \alpha [(t_2 - 18^0)^2 - (t_1 - 18^0)^2], \end{cases}$$

wo α der Temperaturcoefficient der Ueberführungszahl ist und t_1 und t_2 die Temperaturen der Enden der Röhre sind.

§ 27. Wir werden jedoch sehen, dass auch diese Theorie ganz unzulänglich ist, die beobachteten electromotorischen Kräfte zu erklären. Die fünfte Columnne in den Tabellen auf p. 388—390 enthält die Differenz zwischen den beobachteten und den berechneten electromotorischen Kräften, d. h. die algebraische Summe der electromotorischen Kräfte in den Temperaturgefällen in Lösung I und II. Die letzte Columnne enthält die Werthe dieser electromotorischen Kräfte für einen Grad Temperaturdifferenz, und es zeigt sich, dass diese letztere,

wenn man den Ausdruck nicht zu genau nimmt, constant ist. Die folgende Tabelle enthält die beobachteten und nach Formel (9) berechneten Werthe dieser electromotorischen Kräfte für einen Grad Temperaturdifferenz. Der Temperaturcoefficient α ist sehr klein, und habe ich ihn daher vernachlässigt.

Lösungen I II	Electromotorische Kräfte	
	beobachtet	berechnet
HCl — NaCl	+ 2,24	— 0,75
HCl — KCl	+ 2,51	— 0,57
NaCl — HNO ₃	— 3,69	+ 0,76
NaCl — NaOH	+ 4,26	— 0,34
KCl — NaOH	+ 4,17	— 0,52

Die Werthe der Ueberführungszahlen wurden, wie vorher aus Kohlrausch's Wanderungsgeschwindigkeiten berechnet.

§ 28. Obgleich die obige Theorie nicht die beobachteten Werthe ergibt, so können doch durch eine kleine Veränderung an ihr die electromotorischen Kräfte folgendermaassen erklärt werden. Hr. Nernst¹⁾ hat angenommen, dass neben dem osmotischen Druck und den electrischen Kräften andere Kräfte auf die Ionen wirken, welche dem Verhältniss der Temperaturveränderung entlang der Axe von x direct proportional sind. Wenn diese Kräfte für das positive bez. negative Ion ausgedrückt werden durch

$$k' \frac{dT}{dx} \quad \text{und} \quad k'' \frac{dT}{dx}$$

für jedes g-Molecül, so wird Gleichung (8)

$$(10) \quad u \left(\frac{dp}{dx} + c \frac{dP}{dx} - c k' \frac{dT}{dx} \right) + v \left(\frac{dp}{dx} - c \frac{dP}{dx} - c k'' \frac{dT}{dx} \right).$$

Wenn wir hierin dP/dx auflösen und entlang der Röhre integrieren, so erhalten wir unter Vernachlässigung des Temperaturcoefficienten der Ueberführungszahl

$$(11) \quad E = [(1 - 2n)R - (1 - 2n)k' + nk''](t_2 - t_1)$$

für die electromotorische Kraft entlang dem Temperaturgefälle, und dieser Ausdruck ist recht verschieden von (9).

Wie sind diese neuen Kräfte zu Stande gekommen? Man kann sich die Sache etwa folgendermaassen vorstellen: Be- findet sich die ganze *homogene* Lösung bei gleicher Tempera-

1) Nernst, l. c.

tur und gleichem Druck, so heben sich die Kräfte, die durch die Wechselwirkung zwischen gelöstem Stoff und Lösungsmittel hervorgebracht werden und die in allen Richtungen hin wirken, auf, und die gesammte Wirkung ist Null. Wird nun die Temperatur der Lösung auf einer Seite eines beliebigen Punktes erhöht, so ändern sich die Kräfte, die von diesem Theil des Lösungsmittels herrühren, und die Kräfte heben sich nicht mehr auf. Es wirkt auf ein Ion eine resultirende Kraft, die es nach dem warmen Theil der Lösung hintreibt, oder umgekehrt. Die neuen Kräfte sind also nach diesem Gesichtspunkte als Kräfte zu betrachten, die die Vertheilung eines gelösten Stoffes zwischen einem warmen und einem kalten Theil des Lösungsmittels theilweise bedingen.

Nach dieser Theorie sind auch die electromotorischen Kräfte der Temperaturdifferenz annähernd proportional und von der Concentration unabhängig. Die Experimente bestätigen diese beiden Folgerungen. Dass die electromotorischen Kräfte unabhängig von den Concentrationen sind, ist aus den Tabellen I und II zu ersehen, welche Ergebnisse für dieselben, jedoch verschieden concentrirten Substanzen enthalten. Es folgt auch aus den in den vorhergehenden Abschnitten gegebenen Resultaten (§§ 10—21), denn Nernst's Formel wäre gewiss nicht anwendbar gewesen, wenn nicht die electromotorischen Kräfte in dem Temperaturgefälle in den beiden Lösungen gleich gewesen wären, und deshalb, da sie entgegengesetzt gerichtet waren, sich nicht einander aufgehoben hätten. Ferner, dass die electromotorischen Kräfte den Temperaturdifferenzen annähernd proportional sind, folgt, wie vorher erwähnt, aus den Werthen in der letzten Columnne der Tabellen von § 23. Man kann daher sagen, dass Nernst's Theorie qualitativ bestätigt ist.

§ 29. Wir werden nun einige der interessanten Folgerungen untersuchen, die aus der Annahme hervorgehen, dass diese hinzukommenden Kräfte (§ 28) auf die Ionen wirken, und werden sehen, dass eine etwas veränderte Form der Gleichung (10) die Erklärung mehrerer wohl bekannter Phänomene (z. B. des Soretphänomens¹⁾) enthält.

1) Soret, *Ann. de Chim. et Phys.* (5) 22. p. 293. 1881.

§ 30. Für den Fall, dass ein Strom durch das in §§ 26 bis 28 erwähnte Rohr geht, muss man die Gleichungen folgendermaassen generalisiren. Wenn der Querschnitt des Rohres q ist, so ist die Anzahl der positiven Ionen, welche in der Zeiteinheit durch einen Querschnitt gehen,

$$(12) \quad -qu \left[\frac{dp}{dx} + c \frac{dP}{dx} - k' c \frac{dT}{dx} \right]$$

und die Anzahl der negativen Ionen

$$(13) \quad -qv \left[\frac{dp}{dx} - c \frac{dP}{dx} - k'' c \frac{dT}{dx} \right].$$

Wenn I der Strom ist, der durch den Electrolyten pro Querschnittseinheit geht, wird die Bewegungsgleichung der Ionen

$$(14) \quad \left\{ \begin{aligned} I &= -\varepsilon u \left[\frac{dp}{dx} + c \frac{dP}{dx} - c k' \frac{dT}{dx} \right] + \varepsilon v \left[\frac{dp}{dx} - c \frac{dP}{dx} - k'' c \frac{dT}{dx} \right] \\ &= -\varepsilon \left[(u-v) \frac{dp}{dx} + c(u+v) \frac{dP}{dx} - c(u k' - v k'') \frac{dT}{dx} \right], \end{aligned} \right.$$

wo ε die electriche Ladung eines positiven Grammmolecüles ist. Dies ist die allgemeine Stromgleichung für einen binären Electrolyten, dessen Ionen einwerthig sind. Wir werden dieselben in mehreren besonderen Fällen anwenden.

§ 31. Der einfachste Fall ist der des Soret'schen Phänomens. Wenn kein Strom durch das Rohr geht und wenn der Electrolyt den Gleichgewichtszustand erreicht hat, dann ist sowohl die Anzahl der positiven als auch die der negativen Ionen, welche durch einen gegebenen Querschnitt gehen, = Null, und die beiden Ausdrücke (12) und (13) verschwinden, folglich

$$(15) \quad \frac{dp}{dx} + c \frac{dP}{dx} - c k' \frac{dT}{dx} = 0,$$

$$(16) \quad \frac{dp}{dx} - c \frac{dP}{dx} - c k'' \frac{dT}{dx} = 0.$$

Addiren wir diese beiden Gleichungen, so erhalten wir

$$2 \frac{dp}{dx} - c(k' + k'') \frac{dT}{dx} = 0.$$

Der osmotische Druck, die Concentration und die Temperatur stehen durch das Gasgesetz in Beziehung zu einander nach der Gleichung

$$p = c R T,$$

folglich

$$c = \frac{p}{R T}$$

und

$$2 \frac{1}{p} \frac{dp}{dx} - (k' + k'') \frac{1}{R T} \frac{dT}{dx} = 0.$$

Wenn wir diese Gleichung von einem Ende des Rohres zum anderen integrieren, so haben wir

$$2 \log \frac{p_2}{p_1} = \frac{k' + k''}{R} \log \frac{T_2}{T_1}.$$

Nach dem Gasgesetz ist:

$$p_1 = c_1 R T_1 \quad \text{und} \quad p_2 = c_2 R T_2,$$

und folglich

$$\log \frac{c_2 T_2}{c_1 T_1} = \frac{k' + k''}{2 R} \log \frac{T_2}{T_1}.$$

Wenn also die Grösse $(k' + k'')$ nicht gleich Null ist, so kann das Verhältniss von c_2 zu c_1 nicht gleich dem Verhältniss von T_1 zu T_2 sein.

§ 32. Wenn die Werthe der Proportionen c_1/c_2 und T_1/T_2 bekannt sind, so kann der Werth der Summe der Constanten, $k' + k''$, berechnet werden. Die folgende Tabelle enthält die von Arrhenius für das Soretphänomen gefundenen Ergebnisse:

Electrolyt	Concentration	Proportion $\frac{c_1}{c_2}$
HCl	0,02-normal	1,105
HCl	1,0 „	1,093
HNO ₃	0,1 „	1,115
HNO ₃	1,0 „	1,125
NaCl	1,0 „	1,058
KNO ₃	20 Proc.	1,064
NaOH	0,02-normal	1,087
NaOH	0,1 „	1,123
NaOH	1,0 „	1,167
CuSO ₄ /2	0,1 „	1,088
CuSO ₄ /2	1,0 „	1,456

Vor der Messung der Concentration wurden die Lösungen etwa 90 Tage lang sich selbst überlassen. Das Verhältniss der Endtemperaturen war

$$\frac{T_2}{T_1} = 1,133$$

und in keinem Fall ist es gleich dem Verhältniss c_1/c_2 . Dies sind weitere Beweise für Nernst's Annahme.

§ 33. Die Theorie erfordert (d. h. wenn k' und k'' constant sind), dass die Proportion c_1/c_2 unabhängig von den absoluten Werthen von c_1 und c_2 ist. In der That differiren die beiden für Salzsäure in der Tabelle angegebenen Proportionen nur um etwa 1 Proc., was auch bei denen für Salpetersäure der Fall ist. Für Natronlauge und Kupfersulfat jedoch ändern sich die Werthe der Proportion beträchtlich. Diese Veränderungen können dem Umstande zuzuschreiben sein, dass in den Fällen der grösseren Concentrationen die Electrolyten nicht als vollständig dissociirt angesehen werden können, aber vielleicht ist die richtige Erklärung die folgende: Die obige Theorie setzt nur zwei Ionen in der Lösung voraus. Nun fordern die Gesetze der Thermodynamik, dass alle möglichen Ionen wenigstens in endlichen Quantitäten vorhanden seien und weiter, dass ihre relativen Concentrationen sich im allgemeinen beträchtlich mit der Gesamtzahl der in der Lösung befindlichen Ionen verändern. Die von uns angenommenen Kräfte wirken natürlich auf alle Ionen und werden im allgemeinen für die verschiedenen Ionen verschieden sein. Daher die Veränderung der Proportion c_1/c_2 mit der Concentration.

§ 34. In dem obigen Gleichgewichtsfall ist eine in dem Temperaturgefälle wirkende electromotorische Kraft vorhanden, welche sich sehr leicht berechnen lässt. Subtrahiren wir nämlich Gleichung (16) von Gleichung (15), so erhalten wir

$$2 \frac{dP}{dx} - (k' - k'') \frac{dT}{dx} = 0,$$

oder

$$\frac{dP}{dx} = \frac{k' - k''}{2} \frac{dT}{dx},$$

und wenn wir integrieren, so wird die Potentialdifferenz an beiden Enden des Rohres

$$P_2 - P_1 = \frac{k' - k''}{2} (T_2 - T_1).$$

Wenn diese Potentialdifferenz gemessen werden könnte, so könnte man die Differenz der Constanten k' und k'' berech-

nen und diese zusammen mit dem Werthe ihrer Summe würde uns die Constanten selbst ergeben.

§ 35. Die Diffusion der Ionen lässt sich, im Falle dass kein Strom durch die Lösung hindurchfliesst, sehr leicht berechnen. Die Summe der positiven oder der negativen Ionen, welche in der Zeiteinheit durch die Querschniteinheit gehen, ist

$$(17) \quad \begin{cases} S_p = -u \left[\frac{dp}{dx} + c \frac{dP}{dx} - c k' \frac{dT}{dx} \right], \\ S_n = -v \left[\frac{dp}{dx} - c \frac{dP}{dx} - c k'' \frac{dT}{dx} \right]. \end{cases}$$

Multipliciren wir die erste der Gleichungen mit v und die zweite mit u und addiren dann, so erhalten wir

$$(u + v) S_p = (u + v) S_n = -u v \left[2 \frac{dp}{dx} - (k' + k'') \frac{dT}{dx} \right]$$

oder

$$S_p = S_n = -\frac{u v c}{u + v} \left[2 R - (k' + k'') \right] \frac{dT}{dx} - \frac{2 R T u v}{u + v} \frac{dc}{dx}$$

da

$$\frac{dp}{dx} = c R \frac{dT}{dx} + R T \frac{dc}{dx}.$$

Daher kann die Geschwindigkeit, mit der die electrolytische Diffusion vor sich geht, nach dem Soret'schen Phänomen berechnet werden; u und v müssen natürlich in den richtigen Einheiten ausgedrückt werden.

§ 36. Wir wollen als einen allgemeineren Fall annehmen, dass ein Strom von der Stärke I pro Querschniteinheit durch das Rohr geht. Wir haben dann, wenn wir Gleichung (14) durch $\varepsilon(u + v)c$ dividiren

$$\begin{aligned} \frac{I}{\varepsilon(u + v)c} &= -\frac{dP}{dx} - \frac{u - v}{c(u + v)} \frac{dp}{dx} + \frac{u k' - v k''}{u + v} \frac{dT}{dx} \\ &= -\frac{dP}{dx} - \frac{1 - 2n}{c} \frac{dp}{dx} + [(1 - n)k' - n k''] \frac{dT}{dx}. \end{aligned}$$

Wenn wir, wie vorher, die Concentration constant sein lassen, so wird diese Gleichung

$$(18) \quad \frac{I}{\varepsilon c(u + v)} = -\frac{dP}{dx} - [(1 - 2n)R - (1 - n)k' + n k''] \frac{dT}{dx}.$$

Also ist ausser dem von der freien Electricität abhängigen Potentialgefälle auch noch eine electromotorische Kraft vorhanden, welche von der Temperaturdifferenz abhängt. Diese

wird pro Längeneinheit des Rohres durch den letzten Ausdruck der rechten Seite der Gleichung (18) dargestellt.

Die electriche Energie, welche an den Electrolyten abgegeben worden ist, beträgt pro Volumen- und Zeiteinheit

$$- I \frac{dP}{dx} = \frac{I^2}{\varepsilon(u+v)c} + I[(1-2n)R - (1-n)k' + nk''] \frac{dT}{dx}.$$

Die Grösse $I^2/\varepsilon(u+v)c$ stellt die Energiemenge, die in Wärme in Uebereinstimmung mit dem Joule'schen Gesetze umgewandelt wird, dar, und hängt nicht von der Stromrichtung ab, während der letzte Ausdruck

$$(19) \quad I[(1-2n)R - (1-n)k' + nk''] \frac{dT}{dx}$$

die Menge der je nach der Richtung des Stromes absorbirten oder abgegebenen Energie bezeichnet, welche den Electrolyten erwärmt oder abkühlt. Dies Phänomen ist von Bagard¹⁾ beobachtet worden. Integriren wir den Ausdruck (19) von einem Ende des Rohres zum anderen, so erhalten wir

$$I[(1-2n)R - (1-n)k' + nk''](T_2 - T_1)$$

als die gesammte Energiemenge, welche ausser der Joule'schen Wärme in der Zeiteinheit umgewandelt worden ist. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass nur ein Theil dieser Energie aus oder in Wärme umgewandelt wird. Durch die Bewegung der Ionen wird möglicherweise ein Theil dazu verbraucht, die chemische Energie des Systemes zu verändern.

§ 37. In dem allgemeinsten Falle sind c , p und T Functionen von x und daher wird Gleichung (14)

$$\begin{aligned} \frac{I}{c\varepsilon(u+v)} &= -\frac{dP}{dx} - [(1-2n)R - (1-n)k' + nk''] \frac{dT}{dx} \\ &\quad - (1-2n)R T \frac{dc}{dx}. \end{aligned}$$

Diese Gleichung kann nur dann integrirt werden, wenn T eine Function von c oder T und c bekannte Functionen von x sind. Es ist also im allgemeinen die Potentialdifferenz an den Enden des Rohres abhängig von dem Fallen der Temperatur, sowie von den Endwerthen dieser.

1) Bagard, Ann. de Chim. et Phys. (7) 3. p. 118. 1894.

§ 38. Die Diffusion kann in diesem allgemeinsten Falle folgendermaassen berechnet werden. Aus Gleichung (17) erhalten wir

$$v S_p + u S_n = -u v \left[2 \frac{dp}{dx} - c(k' + k'') \frac{dT}{dx} \right].$$

Wir haben

$$S_p - S_n = \frac{I}{\varepsilon},$$

folglich

$$(u + v) S_p - \frac{I}{\varepsilon} u = -u v \left[2 \frac{dp}{dx} - c(k' + k'') \frac{dT}{dx} \right]$$

$$(u + v) S_n + \frac{I}{\varepsilon} v = -u v \left[2 \frac{dp}{dx} - c(k' + k'') \frac{dT}{dx} \right]$$

und die Gesamtsumme der positiven und negativen Ionen, welche pro Querschnitts- und Zeiteinheit durch das Rohr geht, ist

$$\begin{aligned} N = S_p + S_n &= -\frac{2uv}{u+v} \left[2 \frac{dp}{dx} - c(k' + k'') \frac{dT}{dx} \right] + \frac{u-v}{u+v} \cdot \frac{I}{\varepsilon} \\ &= -\frac{2uv}{u+v} [2R - (k' + k'')] \frac{dT}{dx} - \frac{4uv}{u+v} R T \frac{dc}{dx} + \frac{u-v}{u+v} \cdot \frac{I}{\varepsilon}. \end{aligned}$$

Die beiden letzten Glieder in diesem Ausdruck für N sind die in der Theorie der Diffusion¹⁾ gegebenen. Das erste Glied zeigt die Wirkung der Temperaturdifferenz.

§ 39. Die Theorie kann auch dann Anwendung finden, wenn eine beliebige Anzahl von Substanzen sich in der Lösung befindet. Angenommen $u_1, u_2, \dots$ und $v_1, v_2, \dots$ seien die Beweglichkeiten der positiven bez. negativen Ionen, und $p_1, p_2, \dots$ und $q_1, q_2, \dots$ ihre osmotischen Drucke und

$$k'_1 \frac{dT}{dx}, \quad k'_2 \frac{dT}{dx}, \dots$$

seien die vom Temperaturgefälle abhängigen Kräfte der positiven und

$$k''_1 \frac{dT}{dx}, \quad k''_2 \frac{dT}{dx}, \dots$$

die der negativen Ionen. Ferner wollen wir unter Anwendung von Planck's²⁾ Beziehungen setzen:

$$U = u_1 p_1 + u_2 p_2 + \dots$$

$$V = v_1 q_1 + v_2 q_2 + \dots$$

1) Nernst, Theoretische Chemie. p. 309.

2) Planck, Wied. Ann. 39. p. 161. 1890.

so wird dann die Fundamentalgleichung folgende:

$$I = -\varepsilon \left[\frac{d(U - V)}{dx} + \frac{U + V}{RT} \frac{dP}{dx} - \frac{U' - V'}{RT} \frac{dT}{dx} \right]$$

wenn

$$U' = u_1 k'_1 p_1 + u_2 k'_2 p_2 + \dots$$

und

$$V' = v_1 k''_1 q_1 + v_2 k''_2 q_2 + \dots$$

und dies ist ihre allgemeinste Form für einwerthige Ionen.

Uebersicht.

§ 40. In den Abschnitten 10—21 der vorliegenden Abhandlung haben wir gesehen, dass Nernst's Formel

$$E = R \left[\frac{u_1 - v_1}{u_1 + v_1} T_1 - \frac{u_2 - v_2}{u_2 + v_2} T_2 \right] \log \frac{c_1}{c_2}$$

die electromotorischen Kräfte einer Kette von der Form

$$\text{Lösung I} \Big|_{T_1} \text{Lösung II} \Big|_{T_2} \text{Lösung I}$$

darstellt, wenn Lösung I und II dieselbe gelöste Substanz enthalten, aber verschieden concentrirt sind. Die berechneten electromotorischen Kräfte stimmen mit den beobachteten überein, sogar bei einer Salzsäurekette, wo die electromotorische Kraft ein sehr bestimmtes Maximum erreicht, sodass man von den Versuchsergebnissen sagen kann, sie bilden einen schlagenden Beweis der Nernst'schen Theorie.

§ 41. In den Abschnitten 22—25 sahen wir, dass in dem Falle, wo Lösung I und II verschiedene gelöste Substanzen enthielten, aber von derselben Concentration waren, die electromotorische Kraft der ganzen Kette nicht gleich der Summe derer an den Trennungsflächen der Lösungen war, für welche Planck's Formel gilt:

$$E = RT \log \frac{u' + v''}{u'' + v'}.$$

Da diese Formel aus wohl begründeten Theorien mathematisch entwickelt und ferner für eine Temperatur experimentell bestätigt ist, und da die beobachteten Werthe oft zehnmal so gross wie die berechneten waren, so blieb nichts anderes übrig, als anzunehmen, dass andere electromotorische Kräfte in der Kette wirkten, welche nicht an der Trennungsfläche ihren Sitz haben. Diese electromotorischen Kräfte konnten

nur in dem Temperaturgefälle der beiden Lösungen wirken, sodass die Experimente entscheidende Beweise für die Existenz solcher electromotorischen Kräfte lieferten.

§ 42. Wir sahen ferner in den Abschnitten 26—28, dass die Theorie des osmotischen Druckes und der Wanderung der Ionen diese electrischen Kräfte nicht erklären würde. Wir haben demnach zu ihrer Erklärung angenommen, dass Kräfte auf die Ionen wirken, welche der Temperaturdifferenz zuzuschreiben sind und durch die Ausdrücke

$$k' \frac{dT}{dx} \quad \text{und} \quad k'' \frac{dT}{dx}$$

in der Gleichung für die Bewegung der Ionen dargestellt werden können. Nach dieser Theorie müssten die electromotorischen Kräfte der Temperaturdifferenz an den beiden Enden des Rohres proportional und von der absoluten Concentration der Lösungen unabhängig sein, vorausgesetzt natürlich, dass die gelösten Substanzen als vollständig dissociirt angesehen werden können. Die Experimente bestätigen diese beiden Schlussfolgerungen. Es ist mir nicht gelungen, Werthe für die beiden Constanten k' und k'' zu erhalten, auch nicht die Theorie quantitativ zu bestätigen. Der Gegenstand erfordert weitere Untersuchung.

§ 43. In Abschnitt 29—39 wurden einige Folgerungen aus der obigen Theorie entwickelt und es wurde gezeigt, dass sie das Soretphänomen erklärte und den Thomseffect bei Electrolyten voraussagte.

§ 44. Es ist gewiss von allgemeinem Interesse, dass bei Thermoketten der oben beschriebenen Typen die electromotorischen Kräfte genau als Resultat mechanischer (osmotischer) Kräfte erklärt werden können; vielleicht ist es nicht ausgeschlossen, dass bei einem eingehenderen Studium der electrolytischen Thermoketten sich allgemeine Gesichtspunkte für die Theorie der Thermoelectricität überhaupt werden gewinnen lassen.

(Eingegangen 12. December 1897.)